

Einkristallzüchtung und Charakterisierung intermetallischer Phasen des Ga-Pd-Systems

DISSERTATION
DER FAKULTÄT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN
DER LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES DR. RER. NAT.

Vorgelegt von

JUDITH SCHWERIN

16.09.2015

1. Berichterstatter: Professor Dr. Peter Gille
2. Berichterstatter: Professor Dr. Guntram Jordan

Tag der Disputation: 09.12.2015

*„I’ve always done whatever I felt like doing in life.
People may try to stop me, and convince me I’m wrong
but I won’t change.”*

(Haruki Murakami)

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	3
2	Einleitung und Motivation	5
2.1	Semihydrierung von Acetylen	5
2.2	Prinzip der katalytisch aktiven, isolierten Positionen	7
3	Intermetallische Verbindungen	10
3.1	Ga-Pd-Phasendiagramm	10
3.2	Pd	11
3.3	Ga ₅ Pd	11
3.4	Ga ₇ Pd ₃	12
3.5	GaPd	12
3.6	GaPd ₂	14
4	Kristallwachstum	16
4.1	Kristallisation	16
4.2	Keimbildung	17
4.2.1	Homogene Keimbildung	17
4.2.2	Heterogene Keimbildung	19
4.3	Theorie des Kristallwachstums	20
4.3.1	Kossel-Stranski-Modell	21
4.3.2	Atomare Oberflächenrauigkeit	22
4.3.3	Kristallwachstum bei einer atomar glatten Oberfläche	23
4.3.4	Kristallwachstum bei einer atomar rauen Oberfläche	24
4.4	Morphologie	25
4.5	Transportvorgänge	26
4.5.1	Diffusiver und konvektiver Stofftransport an der Phasengrenze	26
4.5.2	Wärmetransport	29
4.6	Realstruktur von Kristallen	30
4.6.1	Segregation	31
4.6.2	Konstitutionelle Unterkühlung	31
4.7	Entmischungsmechanismen	34
4.7.1	Entmischung durch Keimbildung	34
4.7.2	Spinodale Entmischung	35
5	Kristallzüchtung aus galliumreichen Lösungen	40
5.1	Czochralski-Methode	40
5.2	Wärme Flüsse im Kristall	43
5.3	Vorbereitung der Züchtungsexperimente	44
5.4	Keimpräparation	47
5.5	Züchtungsapparatur	48
5.6	Allgemeiner Ablauf der Züchtungsexperimente	50

6	Ergebnisse	52
6.1	Ga ₇ Pd ₃	52
6.1.1	Erste Züchtungsexperimente von Ga ₇ Pd ₃	53
6.1.2	Das Prinzip der rotierenden Scheibe	57
6.1.3	Erste Modellexperimente zur Ermittlung des Einflusses der Kristallrotationsrate auf die Phasengrenze	58
6.2	Untersuchungsmethoden für GaPd ₂ und GaPd	63
6.2.1	EPMA	63
6.2.2	XRD	63
6.2.3	DTA	66
6.2.4	Präzisionsdichtemessungen	66
6.2.5	Laue-Methode	67
6.2.6	Röntgentopographie	68
6.2.7	TEM / HRTEM	70
6.3	GaPd ₂	71
6.3.1	QX552	71
6.3.1.1	EPMA-Untersuchungen	71
6.3.1.2	XRD-Untersuchungen	76
6.3.1.3	Dichtebestimmung	78
6.3.2	QX558	79
6.3.2.1	EPMA-Untersuchungen	80
6.3.2.2	Laue-Verfahren	83
6.3.2.3	XRD-Untersuchung	85
6.3.3	DTA-Untersuchung	86
6.3.3.1	Dichtebestimmung	87
6.3.4	QX571	88
6.3.4.1	EPMA-Untersuchungen	89
6.3.4.2	Temperexperimente mit kristallinen Proben	91
6.3.4.3	Ergebnisse	92
6.3.4.4	Temperexperimente mit gepulverten Proben	98
6.3.4.5	Röntgentopographische Untersuchungen	109
6.3.5	QX587	113
6.3.5.1	Untersuchung am Reflexionsgoniometer	114
6.3.5.2	EPMA-Untersuchung	115
6.3.5.3	Dichtebestimmung	119
6.3.6	TEM-Messungen der Lamellen in der Probe QX558	119
6.4	GaPd	121
6.4.1	EPMA-Untersuchungen	122
6.4.2	Dichtebestimmung	124
7	Diskussion	125
7.1	Lösungszüchtung nach Czochralski	125
7.2	Einschlussbildung und -verhinderung	126

7.3	Entmischungslamellen in GaPd ₂ -Kristallen	128
7.3.1	Auswertung der Temperexperimente	128
7.3.2	Entmischungsmechanismen	130
7.4	Zusammenfassung der optimalen Züchtungsparameter für die Phasen Ga ₇ Pd ₃ , GaPd und GaPd ₂	131
	Literatur	131
	Abbildungsverzeichnis	137
	Tabellenverzeichnis	140
	Danksagung	141
	Liste der Publikationen	142
	Eigenständigkeitserklärung	143

1 ZUSAMMENFASSUNG

Intermetallische Verbindungen aus dem Ga-Pd-System zeichnen sich durch exzellente katalytische Eigenschaften aus, wie zum Beispiel eine hohe Selektivität und Langzeitstabilität. Daher gelten sie als vielversprechende neue Materialien, die als Katalysator bei der Semihydrierung von Acetylen zu Ethylen verwendet werden können. Dies ist ein wichtiger Zwischenschritt bei der industriellen Herstellung von Polyethylen, in der aktuell Katalysatoren aus reinem Palladium bzw. Ag-Pd-Legierungen zur Anwendung kommen. Um die Oberflächenprozesse während der katalytischen Reaktionen untersuchen zu können, werden große (cm^3), hochreine, einkristalline Proben mit kristallographisch wohldefinierten Oberflächen benötigt.

In dieser Arbeit wird die Einkristallzüchtung der drei Phasen Ga_7Pd_3 , GaPd und GaPd_2 aus nicht-stöchiometrischen Lösungen mit dem Czochralski-Verfahren beschrieben. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der Phase GaPd_2 . Bereits im Vorfeld dieser Dissertation wurden erfolgreich verschiedene Phasen des Ga-Pd-Systems in der Arbeitsgruppe Kristallzüchtung am Department für Geo- und Umweltwissenschaften der LMU München gezüchtet. Die daraus entstandenen Ergebnisse werden, gemeinsam mit neu gewonnenen Erkenntnissen, in dieser Arbeit zusammengeführt und abschließend diskutiert. Die Untersuchung der katalytisch relevanten Eigenschaften wird von Kooperationspartnern aus dem Netzwerk „*European Integrated Center for the Development of New Metallic Alloys and Compounds*“ (C-MAC) durchgeführt und ist nicht Bestandteil dieser Dissertation. Zu diesem Zweck wurden den kooperierenden Arbeitsgruppen verschiedene Proben zur Verfügung gestellt.

Die Arbeit beschreibt zunächst die grundlegenden Prozesse während der Semihydrierung und fasst die wichtigsten Eigenschaften von katalytischen Materialien zusammen. Es folgen ein Überblick zu den Phasen des Ga-Pd-Systems sowie eine Einführung in die Theorie des Kristallwachstums. Der erste Teil dieser Arbeit schließt mit einer Beschreibung des Czochralski-Verfahrens und der angewandten Züchtungsparameter für die durchgeführten Versuche.

Die Charakterisierung der gezüchteten Einkristalle erfolgte mit der Laue-Methode, Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM), Röntgentopographie und Differenz-Thermoanalyse (DTA). Die Kombination dieser Analysemethoden gibt Auskunft über die Phasenreinheit, eventuelle Einschlüsse, Polykristallinität und Verunreinigung in den Kristallen, welche die katalytischen Eigenschaften stark beeinflussen könnten.

Auf Grundlage der Experimente konnten zwei wesentliche Probleme der Einkristallzüchtung von Ga-Pd-Phasen identifiziert werden: a) Einschlüsse von Fremdphasen und b) Ausbildung von Entmischungsstrukturen. Beide Phänomene sind jeweils in den später gewachsenen Abschnitten der betreffenden Kristalle zu beobachten. Einschlüsse waren in Kristallen der Phasen Ga_7Pd_3 und GaPd_2 zu finden. Beide Phasen wurden aus einer nicht-stöchiometrischen, galliumreichen Lösung gezüchtet. Während der Lösungszüchtung erfolgt eine kontinuierliche Anreicherung der Überschusskomponente Gallium vor der Phasengrenze. Bei einem unzureichenden Materialtransport kann dies zu Einschlüssen von galliumreicher Lösung führen. Im Fortgang des Experimentes kristallisieren bei abnehmender Temperatur in diesen

Einschlüssen verschiedene Phasen aus. Deren Kristallisationspfad kann anhand des Phasendiagramms vollständig nachvollzogen werden. Um die Einschlussbildung zu unterbinden, gibt es drei Möglichkeiten: 1.) Über eine Reduzierung der Ziehgeschwindigkeit wird für den Abtransport des überschüssigen Galliums von der Phasengrenze mehr Zeit zur Verfügung gestellt. 2.) Eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit des Kristalls führt zu einem gesteigerten Materialtransport an der Phasengrenze. 3.) Eine weitere Möglichkeit, den Materialtransport an der Phasengrenze zu verbessern, ist die Wahl einer palladiumreicheren Ausgangszusammensetzung, wodurch die Liquidustemperatur erhöht wird.

Für die Phase Ga_7Pd_3 hat sich eine Erhöhung der Kristallrotationsgeschwindigkeit als optimal herausgestellt. Für GaPd_2 erbrachte eine Erniedrigung der Ziehgeschwindigkeit einen einschlussfreien Kristall. Die Ausbildung von Entmischungsstrukturen ist lediglich in der Phase GaPd_2 zu beobachten. Dabei handelt es sich um eine Festkörperentmischung, die zu einer lamellenartigen Struktur führt, bestehend aus GaPd_2 und Ga_3Pd_5 . GaPd_2 ist durch einen großen Stabilitätsbereich charakterisiert. Auf der galliumreichen Seite des Stabilitätsbereichs herrscht bei Temperaturen unterhalb der Züchtungstemperatur ($< 1100\text{ }^\circ\text{C}$) eine retrograde Löslichkeit der Überschuskomponente Gallium vor. Dies führt zu einer Übersättigung an Gallium während der Abkühlung und ist die treibende Kraft für die Bildung der Nachbarphase Ga_3Pd_5 im Kristall. Die Ausrichtung der Lamellen ist stets parallel (001) von GaPd_2 und (010) von Ga_3Pd_5 und konnte mittels Laue-Aufnahmen und HRTEM-Untersuchungen bestätigt werden. Diese gemeinsame Grenzfläche basiert auf ähnlichen Gitterkonstanten der betreffenden Flächen beider Phasen. Der genaue Bildungsmechanismus dieser Entmischung ist noch unklar.

2 EINLEITUNG UND MOTIVATION

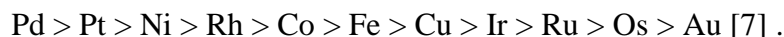
Ethylen (C_2H_4) ist einer der wichtigsten Grundstoffe der chemisch-technischen Industrie und dient als Ausgangsstoff für eine Vielzahl an Folgeprodukten, wie Verbundmaterialien oder Kunststoffen. Im Jahr 2009 wurden weltweit mehr als 120 Millionen Tonnen Ethylen produziert [1]. Ein breites Anwendungsgebiet von Ethylen ist dessen Polymerisierung zu Polyethylen (PE, $[C_{2n}H_{4n+2}]$), wovon jährlich mehr als 80 Millionen Tonnen [2] hergestellt werden. PE ist global der am meisten produzierte Kunststoff. Je nach Grad der Polymerisierung können aus PE z.B. Verpackungsmaterialien, Kabelisolierungen oder Spritzgussteile mit hervorragenden physikalischen Eigenschaften wie einer hohen Festigkeit und chemischen Beständigkeit hergestellt werden.

2.1 Semihydrierung von Acetylen

Ethylen wird über die Dampfspaltung von Naphtha (Erdölfraktionen leichter Alkane) gewonnen, wobei neben Ethylen auch ca. 0,5 – 2 % (je nach Spaltbedingung) Acetylen (C_2H_2) im Ethylenstrom enthalten ist [3], [4]. Acetylen beeinträchtigt als Katalysatorgift die Reaktion zu Polyethylen erheblich, da es stärker an die Katalysatoroberfläche gebunden wird als Ethylen. Dadurch wird der Prozess der Semihydrierung sehr eingeschränkt und die nachfolgenden Polymerisierungsreaktionen werden stark beeinträchtigt [5]. Um dies zu verhindern, muss der Acetylengehalt im Ethylenstrom auf einen sehr niedrigen Anteil (<1 ppm) gesenkt werden. Dies wird in der Petrochemie über den Schritt der Semihydrierung von Acetylen zu Ethylen an Pd-haltigen Katalysatoren erreicht [3], [4]:



Diese Reaktion ist schon seit Anfang des 20. Jh. bekannt. Bei Untersuchungen an Edelmetallkatalysatoren (z.B. Palladium (Pd), Platin (Pt), Rhodium (Rh)) stellte sich heraus, dass vor allem elementares Palladium hervorragende katalytische Eigenschaften, wie eine hohe Aktivität in Bezug zur Umwandlung von Acetylen zu Ethylen, besitzt [3-5]. Die Aktivität der Elemente während der Semihydrierung von Acetylen zu Ethylen entspricht der Reihenfolge:



Palladium kann aufgrund seiner Kristallstruktur mit einer kubisch dichtesten Kugelpackung (*ccp - cubic closed packing*) Wasserstoff lösen oder spalten. Die Oktaederlücken zwischen den Pd-Atomen werden von den Wasserstoffatomen besetzt. Dadurch ist es möglich, dass Palladium das 900-fache seines eigenen Volumens an Wasserstoff an sich binden kann [8-10] und eine hohe Aktivität gegenüber Acetylen aufweist. Ein weiterer Grund für die hohe Aktivität von Palladium ist die Chemisorption ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Sehr detaillierte chemische Untersuchungen an Palladium wurden von BOND et al. [11] und SHERIDAN et al. [12] durchgeführt. Sie zeigten, dass Palladium, aufgetragen auf Al_2O_3 -Keramiken (s. Abb. 1), bereits bei Raumtemperatur eine hohe Aktivität bei der Hydrierung von Acetylen besitzt. Ein großer Nachteil ist jedoch die geringe Selektivität von Palladium, die schnelle Deaktivierung der Katalysatoroberfläche durch entstehende Polymerisierungsprodukte und die Hydrierung von Ethylen zu Ethan (C_2H_6):



Die Nebenprodukte blockieren die Katalysatoroberfläche, wodurch die Langzeitstabilität der Pd-Katalysatoren stark eingeschränkt wird. Eine Möglichkeit, die Selektivität zu erhöhen, ist die Zugabe von Zweitmetallen wie z.B. Silber (Ag) [13]. Durch die Bildung einer Legierung werden katalytisch aktive Pd-Positionen räumlich voneinander getrennt (s. Abb. 2). Die Abstände zwischen den einzelnen Pd-Atomen werden vergrößert und die Adsorptionseigenschaft von Palladium wird verbessert. Dies hat eine gesteigerte Selektivität zu Folge.

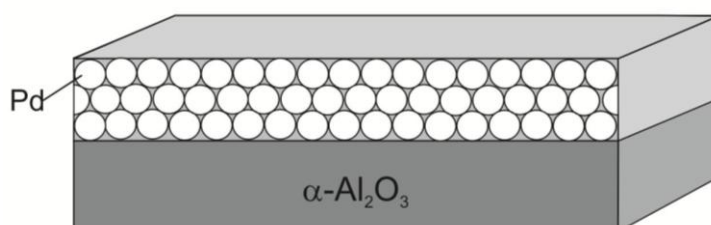


Abb. 1: Verteilung der Pd-Atome auf einer Al_2O_3 -Keramik. Die Pd-Atome sind nicht räumlich voneinander getrennt. Dies führt zur Ausbildung großer, katalytisch aktiver Zentren.

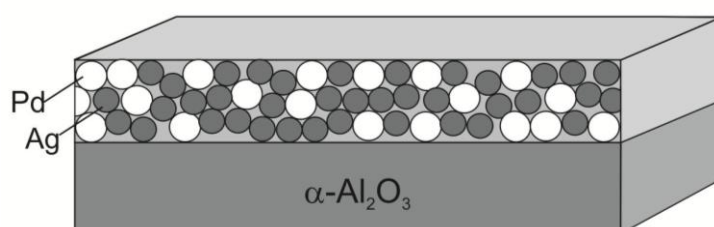


Abb. 2: Anordnung der Pd-Atome in einer Legierung aus Pd-Ag. Die Abstände zwischen den einzelnen Pd-Atomen vergrößern sich, da die Ag-Atome die Pd-Atome größtenteils voneinander trennen.

Aufgrund dessen erfolgt heutzutage die Hydrierung von Acetylen industriell an heterogenen Katalysatoren, wie zum Beispiel Nanopartikel von Pd-Ag-Legierungen auf Trägermaterialien wie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken. Eingesetzt werden die Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 300-500 K [14].

Bei der Semihydrierung von Acetylen an den Katalysatoroberflächen, laufen eine Reihe von Neben- und Folgereaktion ab, welche in der Literatur über verschiedenste Reaktionen beschrieben werden. Viele Parallelreaktionen können noch nicht genau erklärt werden, daher ist es sehr schwierig, einen allgemein gültigen Reaktionsablauf zu formulieren. Vereinfacht können die Prozesse wie folgt zusammengefasst werden:

Aus der Gasphase wird zunächst Acetylen an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Dort reagiert es durch die Addition von Wasserstoff zu Ethylen. Anschließend kann das Ethylen von der Katalysatoroberfläche abgegeben werden oder durch die Reaktion mit Wasserstoff zu Ethan weiterreagieren [5], [15]. Gleichzeitig kann auch Acetylen direkt zu Ethan hydriert werden:



Ethan kann in den Folgeprozessen der Herstellung von Polyethylen nicht weiter verwendet werden und ist daher unerwünscht.

Die Pd-Ag-Legierungen besitzen eine hohe Hydrierungs-Aktivität von Acetylen. Die Katalysatoren werden jedoch durch zahlreiche Nebenreaktionen belastet, sodass deren Selektivität weiterhin stark beeinträchtigt wird [11], [15]. Probleme, die durch eine unzureichende Selektivität auftreten können, sind Grünölbildung und karbonatische Ablagerungen [12], [16], [17]. Die Stabilität der Katalysatoren wird durch diese Nebenreaktionen stark erniedrigt. Die Folge ist eine Deaktivierung der Katalysatoren.

2.2 Prinzip der katalytisch aktiven, isolierten Positionen

Die mangelnde Selektivität und Langlebigkeit der Katalysatoren kann mit dem *active-site isolation concept*, welches in den 70er Jahren von SINFELT, SACHTLER und PONEC vorgeschlagen wurde, erklärt werden [18 (und darin enthaltene Referenzen)]. Das Konzept bezieht sich auf die Position der katalytisch aktiven Pd-Atome in der ungeordneten Kristallstruktur der Pd-Ag-Legierungen.

Das katalytisch inaktive Metall Silber trennt die Pd-Atome voneinander, was zu mehreren katalytisch aktiven Zentren führt. Dennoch stehen häufig mehrere katalytisch aktive Zentren miteinander in Verbindung (s. Abb. 2). Diese vereinzelt sehr großen, katalytisch aktiven Positionen, führen zu einer heterogenen Verteilung der Acetylenmoleküle bei deren Anlagerung an die Katalysatoroberfläche. Zweifach- σ -Bindungen von Acetylen- und Ethylenmolekülen an zwei direkt benachbarte Pd-Atome führen zudem zur Entstehung von Ethan [19] und einer erniedrigten Selektivität der Katalysatoren (s. Abb. 3).

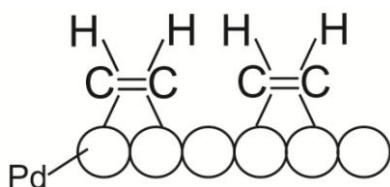


Abb. 3: Zweifach- σ -Bindungen von Acetylen- und Ethylenmolekülen an zwei direkt benachbarte Pd-Atome. Diese Konstellation führt zu einer schlechten Selektivität der Katalysatoren (nach [19]).

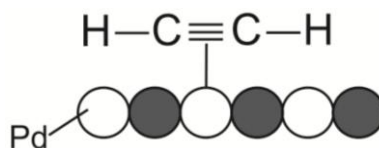


Abb. 4: π -Bindungen von Acetylen an einzelne Pd-Atome führen zu einer exzellenten Selektivität der Katalysatoren (nach [19]).

Dem *active-site isolation concept* zufolge bedeutet dies, dass vor allem kleine, voneinander isolierte, katalytisch aktive Zentren zu der gewünschten Semihydrierung von Acetylen führen. Große katalytische Zentren erniedrigen hingegen die Selektivität und begünstigen zahlreiche Nebenreaktionen.

Ein weiterer Faktor, der die Selektivität zusätzlich herabsetzt, ist die Segregation von Palladium an der Oberfläche des Katalysators. Dies führt zu einer Vergrößerung der katalytisch aktiven Zentren und somit zu einem erhöhten Ethylenverlust [15]. Die mangelnde Selektivität der Katalysatoren reduziert auf Dauer die Langlebigkeit des Materials und verhindert dadurch deren Einsatz über einen längeren Produktionszeitraum. Dementsprechend ist die Semihydrierung von Acetylen mit sehr hohen Produktionskosten in der Industrie verbunden.

Aufgrund der genannten Probleme in der industriellen Anwendung, steht die Entwicklung neuer Katalysatoren stark im Fokus der Wissenschaft. Ziel ist es, die Ethylenselektivität der

Katalysatoren, bei einer gleichzeitig erhöhten Langzeitstabilität über mehrere Produktionszyklen hinweg zu verbessern, um so die Produktionskosten zu senken.

Um dieses Ziel zu erreichen, rückten intermetallische Verbindungen (IMCs - *intermetallic compounds*) zunehmend in den Fokus der Wissenschaft. Deren metallähnliche Eigenschaften, sowie die Vielzahl verfügbarer Verbindungen, öffnen dabei ein weites Untersuchungsfeld. IMCs sind homogene, einphasige Materialien, die sich durch eine begrenzte, stöchiometrische Zusammensetzung innerhalb eines bestimmten Existenzbereichs auszeichnen und deren Kristallstruktur sich von der der reinen Elemente unterscheidet. Die sich daraus ergebende wohlgeordnete Kristallstruktur ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber Legierungen. Diese besitzen einen großen Stabilitätsbereich und weisen eine homogene Verteilung bezüglich der enthaltenen Komponenten auf. Im Gegensatz zu intermetallischen Verbindungen können in Legierungen stoffliche Veränderungen durch Diffusion auftreten. Auch sind sie mitunter mehrphasig.

KOVNIR et al. [20] zeigten anhand quantenchemischer Berechnungen und photoemissions-spektroskopischer Untersuchungen, dass in der Phase GaPd eine Vielzahl an kovalenten Bindungen existieren. Messungen mit dem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer zeigten, dass an der Oberfläche der untersuchten GaPd-Probe ausschließlich isolierte Pd-Atome vorliegen. Daraus schlussfolgerten KOVNIR et al., dass GaPd als katalytisches Material geeignet wäre, da aufgrund der vorliegenden Eigenschaften eine hohe Selektivität und Langzeitstabilität des Materials gegeben ist [20]. Darauf aufbauend wurden weitere Ga-Pd-Verbindungen betrachtet. Die Untersuchungsergebnisse von OSSWALD et al. [21], [22] und ARMBRÜSTER et al. [14], [23] zeigen, dass die intermetallischen Phasen Ga_7Pd_3 , GaPd und GaPd_2 den Bedingungen des *active-site isolation concepts* von SACHTLER [18] sehr nahe kommen. In den Kristallstrukturen der Phasen befinden sich viele katalytisch aktive Pd-Atome, welche in kleinen, voneinander isolierten Zentren vorliegen. Zusätzlich sind die Atome über kovalente Bindungen miteinander verbunden. Dadurch erhöht sich die Stabilität der Phasen und eine Hydridbildung, sowie die Segregation von Palladium an der Katalysatoroberfläche, werden verhindert.

Schwache π -Bindungen von Acetylen an einzelne Pd-Atome (s. Abb. 4) in den intermetallischen Verbindungen führen zu einer erhöhten Selektivität der Materialien [21], [22].

Im direkten Vergleich mit herkömmlichen Katalysatoren konnte bereits gezeigt werden, dass vor allem Nanopartikel der Phasen GaPd und GaPd_2 bei der Semihydrierung von Acetylen neben einer hohen Aktivität eine wesentlich höhere Selektivität bei verbesserter Langzeitstabilität besitzen [15], [21], [23], [24] (s. Abb. 5).

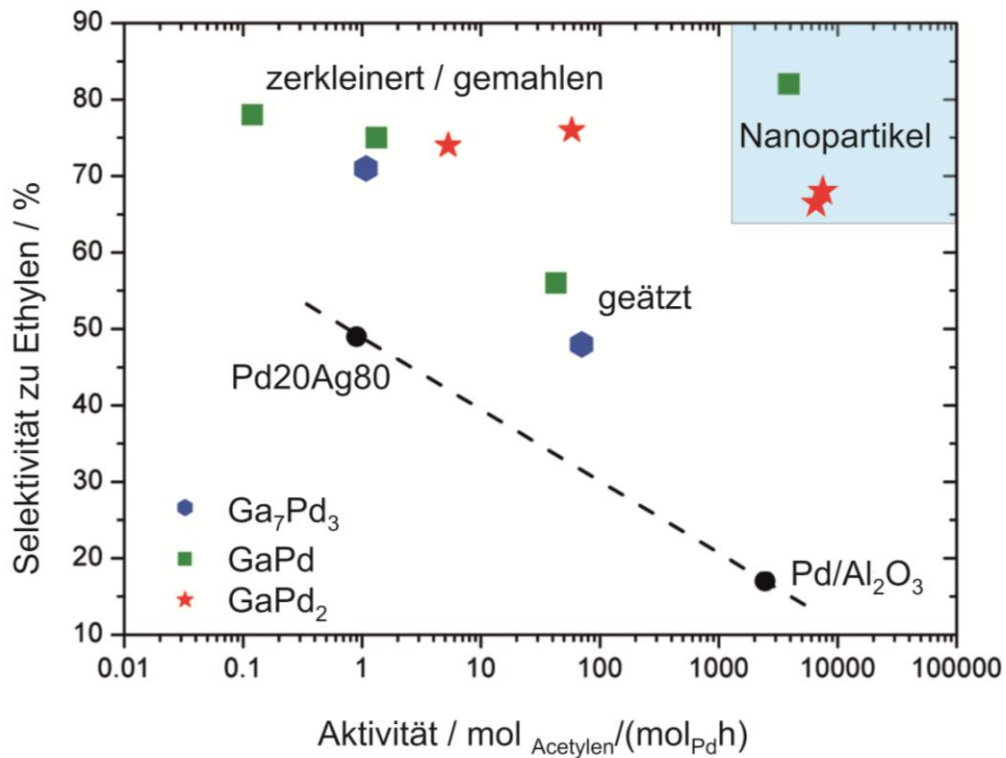


Abb. 5: Verschieden präparierte Ga-Pd-Verbindungen im Vergleich mit kommerziellen Katalysatoren (nach [14]). Katalysatoren mit einer hohen Selektivität gegenüber Ethylen und einer hervorragenden Aktivität in Bezug auf Acetylen, befinden sich im hellblau markieren Bereich des Diagramms. Nanopartikel von GaPd und GaPd₂ erfüllen aufgrund ihrer spezifischen Oberfläche diese Bedingung.

Für die Untersuchung der katalytisch relevanten Oberflächenprozesse werden hochreine, einkristalline Proben benötigt, welche zu einem besseren Verständnis der grundlegenden chemischen und physikalischen Prozesse, die während der Katalyse ablaufen, beitragen. Die Einkristallzüchtung der Ga-Pd-Phasen stellt daher einen wichtigen Beitrag für die Grundlagenforschung dar, da nur so Proben mit einer kristallographisch definierten Oberfläche hergestellt werden können.

3 INTERMETALLISCHE VERBINDUNGEN

3.1 Ga-Pd-Phasendiagramm

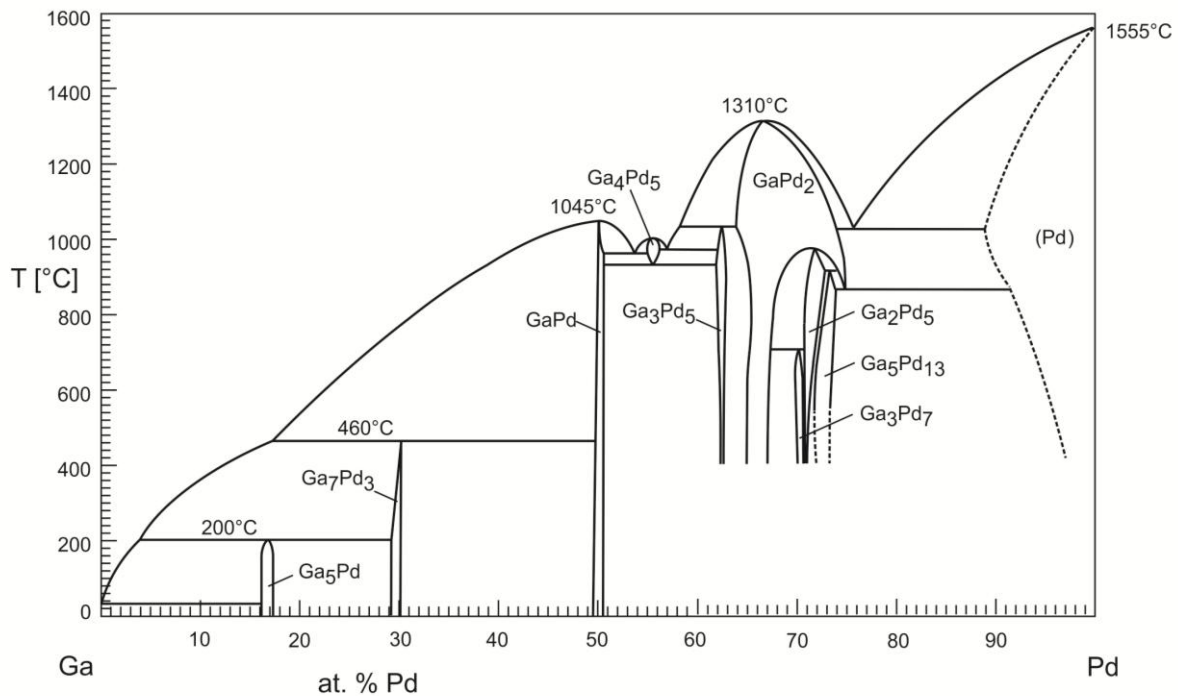


Abb. 6: Ga-Pd-Phasendiagramm nach [27].

Erste Untersuchungen an binären Ga-Pd-Verbindungen des Ga-Pd-Systems wurden 1959 von SCHUBERT et al. [25] durchgeführt und von WANNEK und HARBRECHT [26] fortgesetzt. OKAMOTO [27] erstellte unter Berücksichtigung aller bis zum Jahr 2008 veröffentlichten Daten das Ga-Pd-Phasendiagramm, dargestellt in Abb. 6.

Einschließlich der Elemente existieren 11 feste Phasen im Ga-Pd-System. Aufgrund ihrer Kristallstrukturen, Zusammensetzung und Schmelzpunkte besitzen die binären Phasen sehr unterschiedliche Eigenschaften, was bei der Einkristallzüchtung der Phasen GaPd₂, GaPd und Ga₇Pd₃ berücksichtigt werden muss. Die Phasen GaPd und GaPd₂ können sowohl aus kongruenten Schmelzen, als auch nicht-stöchiometrischen Hoch-Temperatur-Lösungen gezüchtet werden. Dies gilt nicht für Ga₅Pd und Ga₇Pd₃, da diese Verbindungen durch peritektische Reaktionen gebildet werden. Daher können diese Phasen nur aus galliumreichen, nicht-stöchiometrischen Lösungen gezüchtet werden. Die Phase Ga₄Pd₅ existiert nur als Hochtemperaturphase und entmischt bei Erreichen des eutektoiden Punkts (930 °C [27]) in die Phasen Ga₃Pd₅ und GaPd. Bei der Kristallzüchtung von GaPd₂ aus einer galliumreichen Lösung kann die Nachbarphase Ga₃Pd₅ auskristallisieren sobald die Züchtungstemperatur die peritektische Temperatur (1030 °C [27]) erreicht hat. Der Stabilitätsbereich dieser Phase ist bei abnehmenden Temperaturen stark eingeschränkt. Auf der palladiumreichen Seite des Phasendiagramms befinden sich die Phasen Ga₃Pd₇, Ga₅Pd₁₃ und Ga₂Pd₅. Diese Verbindungen lassen sich nicht primär aus flüssigen Phasen darstellen.

Die Bedingungen des *active-site isolation concepts* werden am ehesten von den galliumreichen Phasen des Systems erfüllt. Durch den hohen Anteil an Gallium ist gewährleistet, dass größere Pd-Pd-Abstände in der Kristallstruktur vorliegen. Somit sind die katalytisch aktiven Pd-Atome voneinander getrennt.

3.2 Pd

Der Schmelzpunkt von reinem Palladium ist 1552 °C [28]. In der Elementarzelle von Palladium (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit $a = 3,95315 \text{ \AA}$ [29]) befinden sich 4 Pd-Atome (s. Abb. 7).

Da jedes Pd-Atom von 12 weiteren Pd-Atomen umgeben ist (s. Abb. 7), liegen viele katalytisch aktive Zentren vor, deren Größe nur durch die Geometrie der Oberfläche begrenzt wird. Der geringste Pd-Pd-Abstand in reinem Palladium beträgt 2,74 Å.

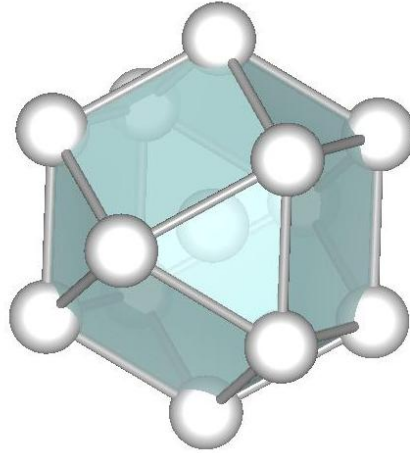


Abb. 7: Koordinationssphäre von Palladium. Das Pd-Atom in der Mitte ist von 12 benachbarten Pd-Atomen umgeben.

3.3 Ga₅Pd

Die galliumreichste Verbindung des Ga-Pd-Systems ist Ga₅Pd (Ga₅Pd-Strukturtyp, Raumgruppe $I_{\bar{4}}^4cm$, $a = b = 6,436 \text{ \AA}$, $c = 9,990 \text{ \AA}$ [30]). Die tetragonale Struktur ist definiert durch zweifach überdachte Antiprismen (s. Abb. 8). Innerhalb eines solchen Antiprismas befindet sich ein Pd-Atom, welches von acht äquidistanten Ga-Atomen umgeben wird.

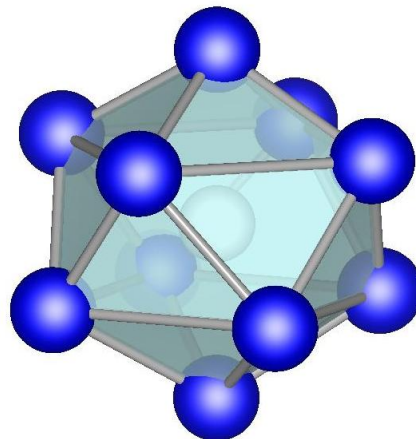


Abb. 8: Koordinationssphäre von Ga₅Pd. Das Pd-Atom (weiß) in der Mitte ist von acht direkt benachbarten Ga-Atomen (blau) umgeben.

Aufgrund der sehr niedrigen Zersetzungstemperatur von 200 °C (s. Abb. 6) kann Ga₅Pd nicht als katalytisches Material bei der Semihydrierung von Acetylen verwendet werden. Unter Hydrierungsbedingungen über einen längeren Zeitraum würde die Struktur von Ga₅Pd bei Temperaturen um die Zersetzungstemperatur geschwächt werden [19]. Daher ist diese Phase für den Einsatz als Katalysator uninteressant und findet keine weitere Beachtung.

3.4 Ga₇Pd₃

Bei der kubischen Phase Ga₇Pd₃ (Ir₃Ge₇-Strukturtyp, Raumgruppe $Im\bar{3}m$ mit $a = 8,7116 \text{ \AA}$ [19], [21], [26]) ist jedes Pd-Atom von einem tetragonalen Antiprisma umgeben, an dessen Ecken acht Ga-Atome sitzen (s. Abb. 9). Der Pd-Ga-Abstand beträgt $2,58 \text{ \AA}$. In der Kristallstruktur von Ga₇Pd₃ existiert nur ein isoliertes Pd-Paar mit einem Abstand von $2,73 \text{ \AA}$ zueinander [31] (s. Abb. 10). Daher erfüllt Ga₇Pd₃ im Wesentlichen das *active-site isolation concept*. Insgesamt beinhaltet die Elementarzelle von Ga₇Pd₃ 40 Atome (s. Abb. 9).

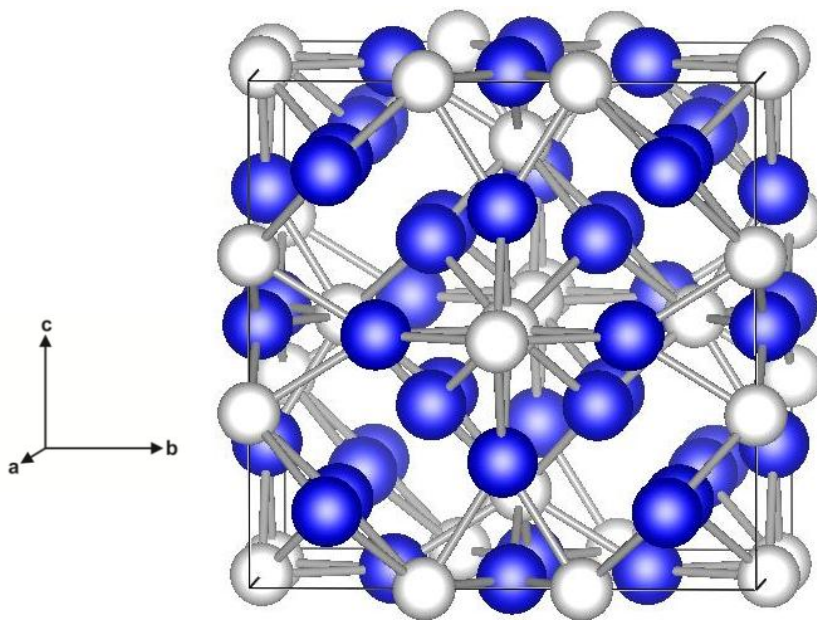


Abb. 9: Elementarzelle von Ga₇Pd₃ mit 40 Atomen. Weiß = Pd, blau = Ga.

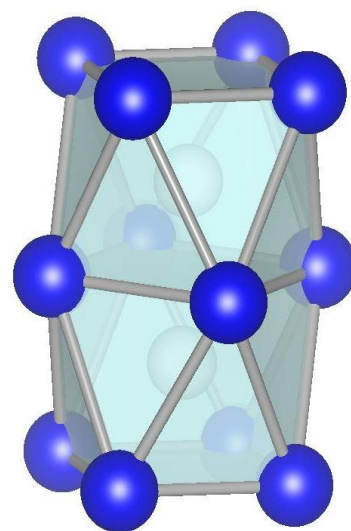


Abb. 10: Koordinationssphäre von Ga₇Pd₃. Die Pd-Atome (weiß) sind jeweils von acht Ga-Atomen (blau) umgeben.

Ga₇Pd₃ ist eine sogenannte Strichphase, die durch einen engen Existenzbereich ausgezeichnet ist. Laut Phasendiagramm liegt das Peritektikum bei 460 °C [27]. Daher können Ga₇Pd₃-Einkristalle nur unterhalb dieser peritektischen Temperatur aus galliumreichen, nicht-stöchiometrischen Lösungen gezüchtet werden. Bei DTA-Messungen von KIESE [32] zeigte sich, dass die peritektische Temperatur von Ga₇Pd₃ bei 478 °C liegt. Da Ga₇Pd₃ in einer kubischen Kristallstruktur kristallisiert, sind die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung räumlich isotrop [33].

3.5 GaPd

Die Strichphase GaPd (FeSi-Kristallstruktur, Raumgruppe $P2_13$ mit $a = 4,8959 \text{ \AA}$ [34]) erfüllt mit der Anordnung der Atome in der Kristallstruktur vollständig das *active-site isolation concept* (s. Abb. 11). Die erste Koordinationssphäre eines Pd-Atoms besteht aus sieben Ga-Atomen, was bedeutet, dass das Pd-Atom keinen direkten Kontakt zu anderen Pd-Atomen besitzt (s. Abb. 12). Der kürzeste Abstand zwischen zwei Pd-Atomen beträgt $3,00 \text{ \AA}$ [15] und ist somit größer, als bei allen anderen Phasen im Ga-Pd-System. Durch die kovalenten Bindungen in der Kristallstruktur ist diese Phase sehr stabil gegenüber Segregation.

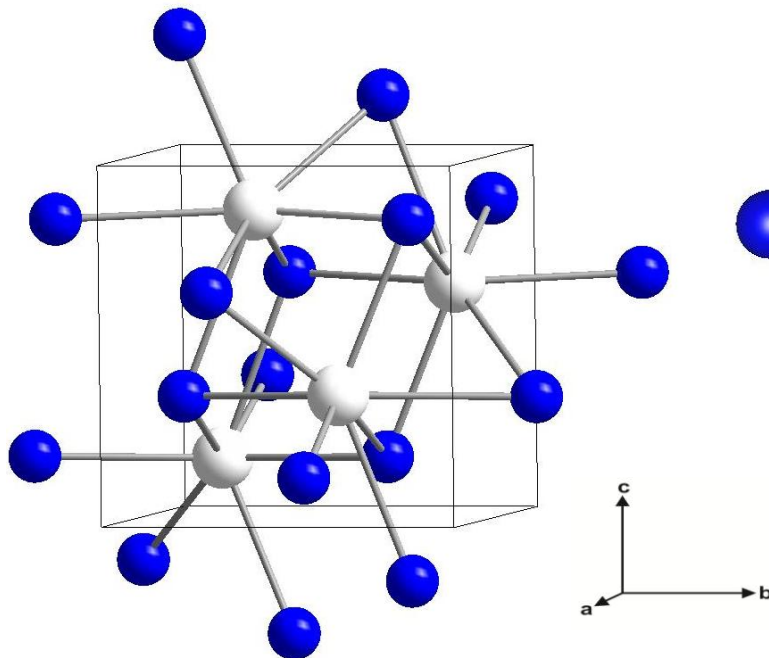


Abb. 11: Elementarzelle von GaPd. Die Pd-Atome (weiß) sind durch die Ga-Atome (blau) voneinander getrennt. Da kein direkter Kontakt der Pd-Atome untereinander besteht, erfüllt GaPd das *active-site isolation concept*.

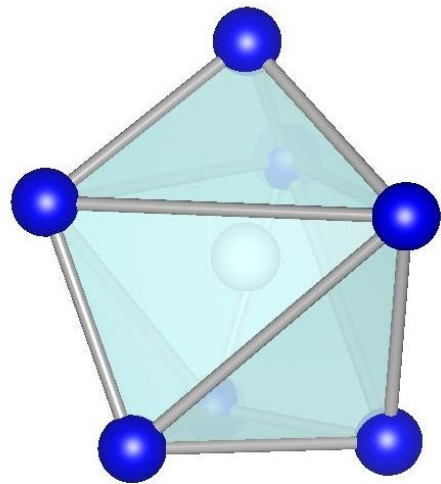


Abb. 12: Ga-Pd-Koordinationssphäre. Das Pd-Atom (weiß) ist von sieben benachbarten Ga-Atomen (blau) umgeben und vollständig von den anderen Pd-Atomen isoliert.

Laut Phasendiagramm [27] liegt der kongruente Schmelzpunkt von GaPd bei 1045 °C. GILLE et al. [35] konnten mit DTA-Messungen belegen, dass der Schmelzpunkt von GaPd bei 1065 °C liegt.

Aufgrund des kongruenten Schmelzpunkts von GaPd ist es möglich, Einkristalle dieser Phase aus einer kongruenten Schmelze oder einer nicht-stöchiometrischen Lösung zu züchten [35].

3.6 GaPd₂

Die Hochtemperaturphase GaPd₂ (SiCo₂-Strukturtyp, Raumgruppe *Pnma* mit $a = 5,4829(8) \text{ \AA}$, $b = 4,0560(4) \text{ \AA}$, $c = 7,7863(8) \text{ \AA}$ [36]) besitzt eine geordnete Kristallstruktur mit zwei ungleichwertigen Pd-Plätzen (Pd1 und Pd2 (s. Abb. 14)) und einem Ga-Platz in der Elementarzelle [33] (s. Abb. 13). In der ersten Koordinationssphäre um eine Pd-Position befinden sich acht Pd-Atome und fünf Ga-Atome. Die kleinste Distanz zwischen zwei Pd-Atomen liegt bei $2,81 \text{ \AA}$ [15], was bedeutet, dass die Pd-Atome im Vergleich zu elementarem Palladium (s. Abb. 7) in der ersten Koordinationssphäre deutlich isolierter von einander vorliegen. GaPd₂ erfüllt somit zwar nicht die Bedingungen des *active-site isolation concepts*, dennoch sind die Abstände zwischen den katalytisch aktiven Zentren wesentlich größer, als bei elementarem Palladium oder palladiumreicheren Verbindungen.

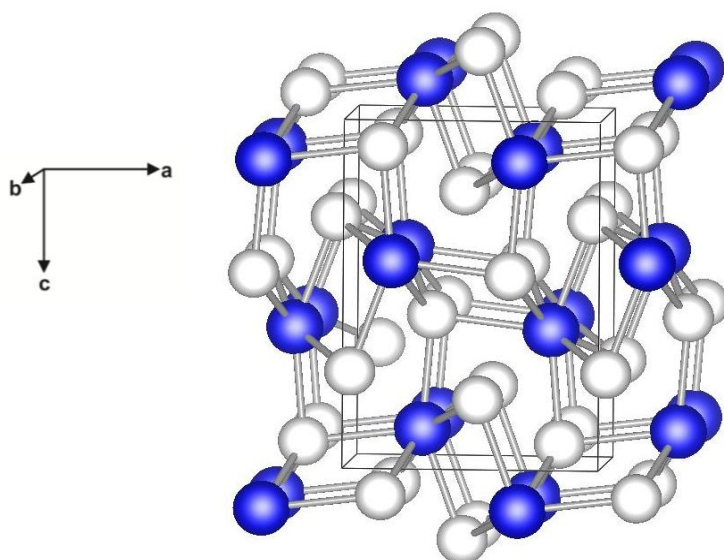


Abb. 13: Elementarzelle von GaPd₂.

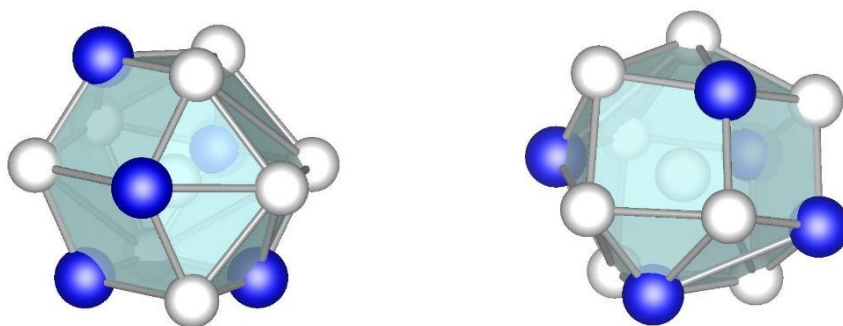


Abb. 14: Koordinationssphären von Pd1 und Pd2. Die Abstände zwischen den Pd-Atomen (weiß) werden durch fünf Ga-Atome (blau) vergrößert.

GaPd₂ besitzt quantitativ einen großen Stabilitätsbereich mit einer retrograden Löslichkeit auf der galliumreichen Seite und hochkomplexen Phasenumwandlungen auf der palladiumreichen Seite. GaPd₂ kann aus einer stöchiometrischen Schmelze oder aus einer galliumreichen Lösung gezüchtet werden, wobei aufgrund des hohen Schmelzpunktes ($T \approx 1310 \text{ °C}$ [27]) bereits der Ga-Partialdruck von etwa $0,7 \text{ mbar}$ zu berücksichtigen ist. Während der Lösungszüchtung reichert sich die Überschusskomponente Gallium in der Schmelze an, was

zu einer Erniedrigung der Liquidustemperatur T_L führt. Erfolgt die Züchtung nahe der maximalen Ausdehnung des Stabilitätsgebietes, kann die retrograde Löslichkeit von Gallium zu einer Ausscheidung der Nachbarphase Ga_3Pd_5 im später gewachsenen Bereich des Kristalls während der Abkühlung des Experimentes führen.

Im Unterschied zu GaPd und Ga_7Pd_3 besitzt GaPd_2 eine orthorhombische Kristallstruktur, sodass die physikalischen Eigenschaften wie z.B. der Wärmetransport stark von der kristallographischen Orientierung der Proben abhängen [33].

4 KRISTALLWACHSTUM

4.1 Kristallisation

Der Übergang eines Stoffes aus einem flüssigen oder gasförmigen Zustand in seine kristalline Form wird in der Thermodynamik als Kristallisation bezeichnet. Der energetisch günstigste Zustand eines Systems ist eingetreten, wenn dessen geringste freie Enthalpie erreicht ist. Die freie Enthalpie G ist abhängig von den Parametern Temperatur (T), Druck (p) und der Zusammensetzung (in Mehrstoffsystemen):

$$G = H - TS . \quad (4.1)$$

Aus der Summe der inneren Energie und der Volumenarbeit ergibt sich die Enthalpie H . Der Ordnungszustand (geordnet / ungeordnet) eines Stoffes in einem geschlossenen System wird durch die Entropie S angegeben. Die Erniedrigung der Temperatur um den Betrag ΔT unter ihren Schmelzpunkt T_m ist die treibende Kraft, um eine flüssige Phase bei konstantem Druck in ihren kristallinen Zustand zu überführen. Die Änderung der freien Enthalpie bei konstantem Druck und abnehmender Temperatur ist in Abb. 15 dargestellt:

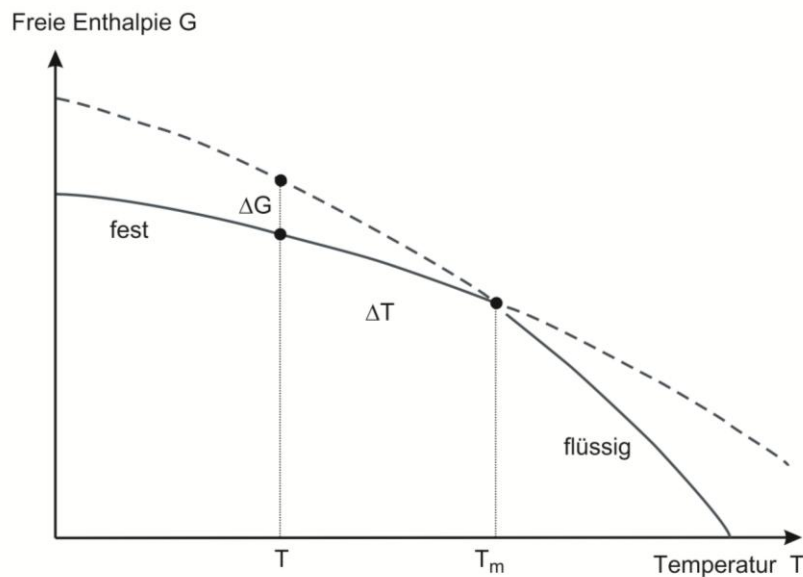


Abb. 15: Änderung der freien Enthalpie G bei abnehmender Temperatur für eine flüssige Phase und eine feste Phase in einem 1-Komponenten-System (nach [37]).

Der kristalline Zustand einer flüssigen Phase setzt ein, wenn die Temperatur des Schmelzpunktes T_m unterschritten ist. Die treibende Kraft hierfür ist ΔG , welches für kleine Abweichungen proportional zur Gleichgewichtsüberschreitung $T_m - T$ ist. Es gilt:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S . \quad (4.2)$$

Das thermodynamische Gleichgewicht $\Delta G = 0$ ist am Schmelzpunkt T_m erreicht. Am Schmelzpunkt T_m sind die freien Enthalpien der flüssigen (G_F) und der kristallinen Phase (G_K) gleich groß. Beide Phasen können nebeneinander existieren. Bei Temperaturen $T > T_m$ besitzt die flüssige Phase eine geringere freie Enthalpie als die kristalline Phase. Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes $T < T_m$ ist die feste Phase stabiler. Treibende Kraft für die

Kristallisation bei Temperaturen $T < T_m$ ist ΔG .

Die Überführung der flüssigen Phase in den kristallinen Zustand ist ein exothermer Prozess, bei dem Kristallisationswärme abgegeben wird, da in der kristallinen Phase ein höherer Ordnungszustand als im flüssigen Ausgangszustand herrscht. Aufgrund dessen ist ΔH negativ, da ein geordneter Zustand letztendlich zu einer niedrigeren Enthalpie des Systems führt.

4.2 Keimbildung

Wird eine flüssige Phase unterhalb ihres Schmelzpunktes abgekühlt, befindet sich das System in einem metastabilen Zustand der Übersättigung (Lösung / Dampf) oder Unterkühlung (Schmelze). In diesem Stadium gebildete Subkeime lösen sich immer wieder auf. Erst bei einer größeren Überschreitung der Gleichgewichtskurve kommt es spontan zur Ausbildung kleiner Kristallkeime. Diese dienen als Keime für eine neue Phase. Durch das fortschreitende Wachstum der Keime wird bei der homogenen Keimbildung die Unterkühlung / Übersättigung der Schmelze (Lösung) abgebaut.

Kristallisation, die an Fremdpartikeln (Staub, Schwebeteilchen) stattfindet, wird als heterogene Keimbildung bezeichnet.

4.2.1 Homogene Keimbildung

Die spontane Bildung eines Keims in einer zuvor homogenen Phase wird als homogene Keimbildung bezeichnet. Hat sich ein stabiler Keim durch thermische Fluktuationen gebildet, nimmt durch die Volumenzunahme des Keims die freie Enthalpie G im System ab, da die feste Phase eine geringere freie Enthalpie besitzt als die Schmelze (s. Abb. 16). Die Änderung der freien Enthalpie durch die Bildung eines Keims ΔG_K kann in die zwei Terme Volumenenergie (G_V) und spezifische Oberflächenenergie (G_γ) unterteilt werden (s. Abb. 16).

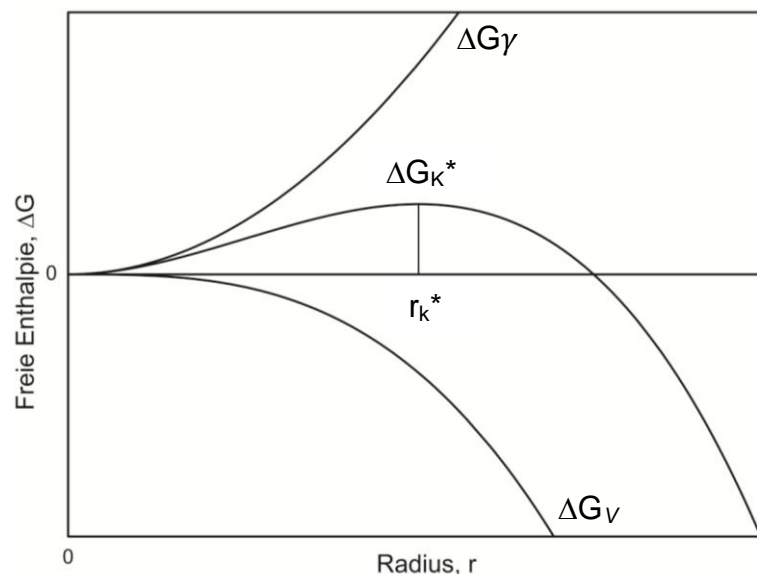


Abb. 16: Homogene Keimbildung: Änderung der freien Enthalpie ΔG in Zusammenhang mit dem Keimradius r_k (nach [37]).

Die Volumenenergie ist proportional zum Keimvolumen. Da sich aus der gesättigten Phase eine neue Phase mit einer geringeren Enthalpie ausbildet, wird Energie freigesetzt. Somit ist G_V negativ. Durch die Bildung eines Keims entsteht eine neue Phasengrenze. Die daraus resultierende Grenzflächenenergie ist proportional zu der Oberfläche des Keims. Dies bewirkt

vorläufig eine Erhöhung der freien Enthalpie, da Energie aufgewendet werden muss. Bei Bildung eines neuen Keims gilt für die freie Enthalpie ΔG_K :

$$\Delta G_K = -\Delta G_V + \Delta G_\gamma . \quad (4.3)$$

Wird der Keim als ein runder Körper betrachtet ergibt sich für ΔG_K :

$$\Delta G_K = \frac{4}{3}\pi r_k^3 \Delta g_v + 4\pi r_k^2 \sigma \quad , (\Delta g_v < 0) . \quad (4.4)$$

Hierbei ist r_k der Radius des Keims mit dem Volumen $\frac{4}{3}\pi r_k^3$. Der Term $4\pi r_k^2$ beschreibt die Oberfläche des Keims. Die spezifische freie Grenzflächenenergie wird durch σ beschrieben, die volumenspezifische freie Enthalpie durch Δg_v . Bei einem kleinen Keimradius ist die freie Enthalpie im System erhöht, da Arbeit aufgewendet werden muss, um den Keim zu bilden. In diesem Stadium überwiegt der Oberflächentherm σ . Unter Aufwand der kritischen Keimbildungsarbeit ΔG_K^* erreicht der Keim einen kritischen Keimradius r_k^* . Nach Überschreitung des kritischen Keimradius r_k^* überwiegt der Volumenterm ΔG_V , sodass ein weiteres Wachstum durch eine kontinuierliche Erniedrigung der freien Enthalpie gekennzeichnet ist. Keime, deren Größe unterhalb des kritischen Keimradius liegen, werden sofort wieder aufgelöst, da dies energetisch bevorzugt ist. Für den kritischen Keimradius ergibt sich folglich:

$$r_k^* = \frac{2\sigma}{\Delta g_v} \quad (4.5)$$

und für die Keimbildungsarbeit:

$$\Delta G_K^* = \frac{4}{3}\pi r_k^{*2} \sigma = \frac{16\pi \sigma^3}{3\Delta g_v^2} . \quad (4.6)$$

Da mit fortschreitender Unterkühlung ΔT der kritische Keimradius und die Keimbildungsarbeit kleiner werden und Δg_v bei kleinen Unterkühlungen proportional zur Überschreitung des Gleichgewichts ist, wird die Keimbildung begünstigt.

Die Anzahl der neu gebildeten Keime pro Zeit- und Volumeneinheit wird durch die Keimbildungsgeschwindigkeit J beschrieben. Mit der Keimbildungsarbeit als Aktivierungsenergie ergibt sich:

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G_K^*}{kT}\right) \quad (4.7)$$

mit k der Boltzmann-Konstante. A ist abhängig von der Wahrscheinlichkeit der Keimbildungshäufigkeit an mehreren Stellen in der Schmelze und von der Häufigkeit des Aufeinandertreffens eines Atoms mit bereits vorhandenen Keimpartikeln. Bei kleinen Temperaturüberschreitungen und geringen thermischen Fluktuationen ($\Delta T \rightarrow 0$) ist die

Keimbildungsgeschwindigkeit extrem gering, da der kritische Keimradius sehr groß ist.

Für Einkristallzüchtungsverfahren ist spontane, homogene Keimbildung nicht erwünscht, da dadurch gleichzeitig an mehreren Stellen in der Schmelze Kristallisation stattfindet und eine Vielzahl von Keimen entsteht. Dies wird verhindert durch die Vorgabe eines orientierten Keimkristalls (Impfkristall), an dem bei kleinsten Gleichgewichtsüberschreitungen gezielt Kristallisation stattfinden kann.

4.2.2 Heterogene Keimbildung

Heterogene Keimbildung findet unter Beteiligung einer weiteren, i. a. festen Phase, an Fremdpartikeln (Staub, Schwebeteilchen, Gefäßwänden (Züchtungstiegel) oder Substraten) statt. Als sphärische Annäherung kann von einem halbkugelförmigen Keim ausgegangen werden, dessen Gestalt durch den Krümmungsradius r und den Benetzungswinkel θ beschrieben wird. Der Benetzungswinkel ist abhängig von den Grenzflächenenergien zwischen der flüssigen Phase, der festen Phase und der Gasphase.

Herrscht im System ein Gleichgewicht gilt die Youngsche Randwinkelbeziehung [38] für die Grenzflächenenergien:

$$\sigma_{a/b} \cos \theta = \sigma_{a/U} - \sigma_{b/U} . \quad (4.8)$$

Das Substrat stellt hier einen Teil der Oberfläche des Keims dar, wodurch sich das, für die Keimbildung benötigte, Oberflächenvolumen verringert (s. Abb. 17).

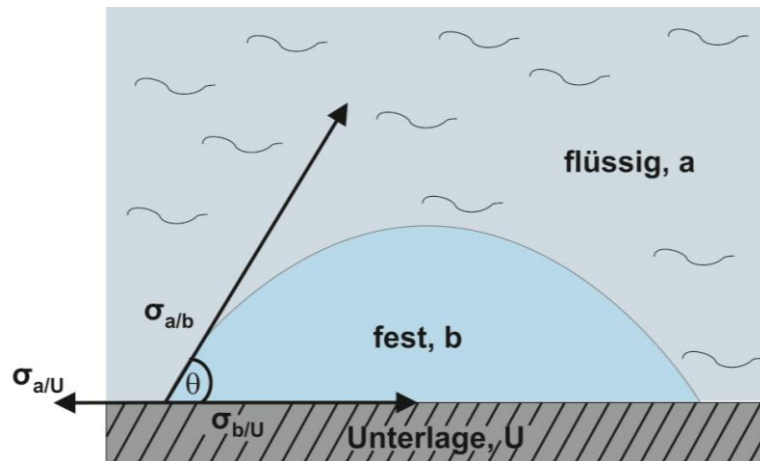


Abb. 17: Heterogene Keimbildung eines halbkugelförmigen Schmelztropfens auf einem ebenen Substrat.

Aufgrund der heterogenen Keimbildung verändert sich die freie Energie wie folgt:

$$\Delta G_{K(het)} = -\Delta G_V + \Delta G_\gamma . \quad (4.9)$$

In die Änderung der freien Energie geht das Volumen der Kugelhaube mit ein:

$$\Delta G_V = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \Delta g_V . \quad (4.10)$$

ΔG_γ setzt sich aus der Grundfläche des Keims sowie dem Anteil der Haube zusammen:

$$\Delta G_\gamma = 4\pi r^2 \frac{1 - \cos\theta}{2} \sigma_{a/b} + \pi r^2 \sin^2\theta (\sigma_{b/u} - \sigma_{a/u}). \quad (4.11)$$

Die kritische Keimgröße wird definiert über:

$$r_{het}^* = \frac{2\sigma_{a/b}}{\Delta g_V}. \quad (4.12)$$

Für die Keimbildungsarbeit auf dem Substrat gilt:

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma_{a/b}^3}{\Delta g_V^2} \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}. \quad (4.13)$$

ΔG_{het}^* erniedrigt sich in Bezug auf ΔG_K^* um einen Faktor f_θ

$$\text{mit } f_\theta = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (\text{womit } 0 \leq f_\theta \leq 1 \text{ gilt}) \quad (4.14)$$

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_K^* f_\theta. \quad (4.15)$$

Ist der Benetzungswinkel θ groß (180°) geht $f_\theta \rightarrow 1$ und es gilt $\Delta G_{het} = \Delta G_{hom}$. Der Schmelztropfen kann das Substrat nicht benetzen. Bei $0 < \theta < 180^\circ$ wird heterogene Keimbildung immer der homogenen Keimbildung vorgezogen.

4.3 Theorie des Kristallwachstums

Ein stabiler Keim, der durch homogene oder heterogene Keimbildung entstanden ist, wächst durch die periodische Anlagerung molekularer Bausteine (Moleküle, Atome, Atomcluster, Ionen) an der Phasengrenze (fest / flüssig) weiter. Der Kristallisationsprozess kann daher vereinfacht als eine Verschiebung der Phasengrenze zugunsten der neuen, festen Phase betrachtet werden. Dies ist ein sehr komplexer Vorgang, welcher von einer Vielzahl von Faktoren, wie der Beschaffenheit der Kristalloberfläche (rau / glatt) oder der Zusammensetzung der Nährphase, beeinflusst wird. Der Wachstumsprozess eines Kristalls wird ausschließlich von den an der Phasengrenze vorherrschenden Parametern, wie kristallographischer Orientierung, Zusammensetzung und Temperatur beeinflusst.

4.3.1 Kossel-Stranski-Modell

Ein einfaches molekularkinetisches Modell wurde von KOSSEL [39] und STRANSKI [40] entwickelt, welches das Wachstum eines Kristalls anhand eines einfachen kubischen, ionischen Modellsystems bei Temperaturen $T = 0\text{ K}$ beschreibt. In diesem Modellsystem werden lediglich die Bindungsenergien, nicht jedoch die Entropie berücksichtigt. Die Bausteine werden als einheitliche Würfel dargestellt, aus denen der Modellkristall durch deren periodische Anlagerung schichtweise entsteht. Auf der neu entstehenden Kristalloberfläche existieren verschiedene Positionen an denen sich die Bausteine anlagern können. Die Positionen unterscheiden sich durch den möglichen Energiegewinn, den ein Baustein bei Besetzung einer Position erfährt. Je größer der Abstand der Bausteine zueinander, desto geringer die Bindungsenergien. Diese sind abhängig von der Bindungsart und nur in einem einfachen Modell einer reinen Ionenbindung durch die Coulombsche Anziehung leicht zu berechnen. Durch die unterschiedlichen Bindungsenergien ergibt sich eine bestimmte Reihenfolge bei der Positionierung einer Baueinheit. Die energetisch effektivste Position ist die Halbkristalllage (Position (3); *kink position*), sodass der angelagerte Baustein drei direkte Nachbarn hat und drei weitere Bindungen frei sind (s. Abb. 18).

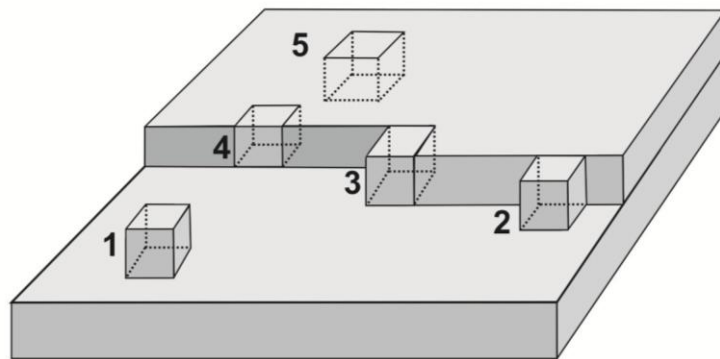


Abb. 18: Wachstumsoberfläche eines kubischen Modell-Kristalls. Je nach Positionierung der einzelnen Bauteile (1-5) haben diese eine unterschiedliche Anzahl an direkt benachbarten Bausteinen.

Durch das Anlagern neuer Bausteine entsteht eine neue Halbkristalllage. Dieser Vorgang ist solange reproduzierbar, bis eine Bausteinkette abgeschlossen ist und eine neue Kette gebildet werden muss. Aufgrund dieser Tatsache wird die Halbkristalllage auch als ein „wiederholbarer Schritt“ [41] bezeichnet, was sie von den anderen Anlagerungspositionen unterscheidet.

Generell gilt, je mehr Energie frei gesetzt wird, desto größer ist die Anzahl direkter Bindungen und Nachbarn zwischen den Bauteilen. Umgekehrt gilt dies auch für den Ablösungsprozess von Bauteilen. Die Energieerniedrigung des Systems ist somit größer bei Anlagerung in ein Loch (5) als bei Anlagerung auf einer Fläche (1). Nach der Halbkristalllage stellt Position (2) die nächste, energetisch günstige Position für einen Baustein dar. Eine neue Wachstumsschicht entsteht häufig an Position (1). Je größer der Energiegewinn bei Anlagerung oder Ablösung eines Bauteilchens bei einer bestimmten Position ist, desto wahrscheinlicher ist es, dass sich diese Position im Gleichgewicht (Anlagerung = Ablösung) befindet.

Daher wird ein perfekter Kristall von einer geringen Anzahl atomar glatter Flächen von bestimmten $\{hkl\}$ begrenzt. Die geringste freie Oberflächenenthalpie erreicht eine

Kristalloberfläche mit atomar glatten Flächen ohne Leerstellen oder Adatomen.

Temperaturen größer 0 K führen zu einer atomar rauen Oberfläche, die durch Anlagerung von Adatomen oder die Bildung von Löchern entsteht.

4.3.2 Atomare Oberflächenrauigkeit

Die Struktur der Phasengrenze spielt bei dem weiteren Wachstumsverlauf eines Kristalls eine wesentliche Rolle. Allgemein kann zwischen einer atomar glatten und einer atomar rauen Phasengrenze unterschieden werden. Die Wachstumskinetik beider Prozesse ist sehr unterschiedlich.

Um herauszufinden, welche Parameter den atomaren Zustand einer Kristalloberfläche beeinflussen, entwickelte JACKSON [42] ein simples Einschichtmodell. Ähnlich wie KOSSEL [39] und STRANSKI [40] betrachtete auch JACKSON die atomare Beschaffenheit zwischen der festen und der fluiden Phase. Bei einer Temperatur von $T = 0$ K stellt eine atomar glatte Grenzfläche im Hinblick auf ΔG den idealen Fall dar. Auf der glatten Oberfläche wären in dieser Situation keine Anlagerungsmöglichkeiten für weitere Bausteine vorhanden. Da unter realen Bedingungen $T > 0$ K ist, muss der Beitrag der Entropie zur freien Energie ΔF ebenfalls berücksichtigt werden. Die unterschiedliche Beschaffenheit der Oberflächenrauigkeit wird durch den Besetzungsfaktor c beschrieben, welcher die Anzahl tatsächlich besetzter Plätze im Verhältnis zur Gesamtanzahl der besetzbaren Plätze N einer bestimmten Fläche (hkl) beschreibt. An einer bestimmten Fläche (hkl) mit einer vorerst glatten Oberfläche kann die freie Energie ΔF mit folgender Gleichung (4.16) berechnet werden. Diese Gleichung beschreibt die Addition aller Oberflächenbeiträge der Energie (offene Bindungen) und Entropie, mit k als Boltzmann-Konstante, T als Umwandlungstemperatur, φ der latenten Kristallisationswärme pro Baustein und dem anisotropen Faktor ξ_{hkl} . Dies entspricht dem Bindungsanteil eines Bausteins, der innerhalb der betrachteten Fläche ($\parallel hkl$) gesättigt wird. Die Gleichung (4.17) ist in Abb. 19 graphisch dargestellt.

$$\Delta F = NkT \left[c (1 - c) \xi_{hkl} + \frac{\varphi}{kT} + c \ln c + 1(1 - c) \ln(1 - c) \right]. \quad (4.16)$$

Der sogenannte Jackson-Faktor α in Abb. 19 gibt die Stabilität einer atomar glatten oder rauen Fläche (hkl) an und steht für:

$$\alpha = \frac{\varphi}{kT} \xi_{hkl}. \quad (4.17)$$

In Abb. 19 ist gezeigt, dass sich die Kurven der freien Energie mit Hilfe des Jackson-Faktors α in zwei Fälle einteilen lassen. Bei $\alpha < 2$ liegt das lokale Minimum von α bei $c = 0,5$. Die Oberfläche der Phasengrenze ist atomar rau. Bei Kurven der freien Energie mit $\alpha > 2$ wandert ihr lokales Minimum zunehmend Richtung $c = 0$ bzw. $c = 1$. Dies bedeutet, dass die Oberfläche zunehmend atomar glatter wird, da sich nur sehr wenige oder gar keine Bausteine auf der Oberfläche befinden.

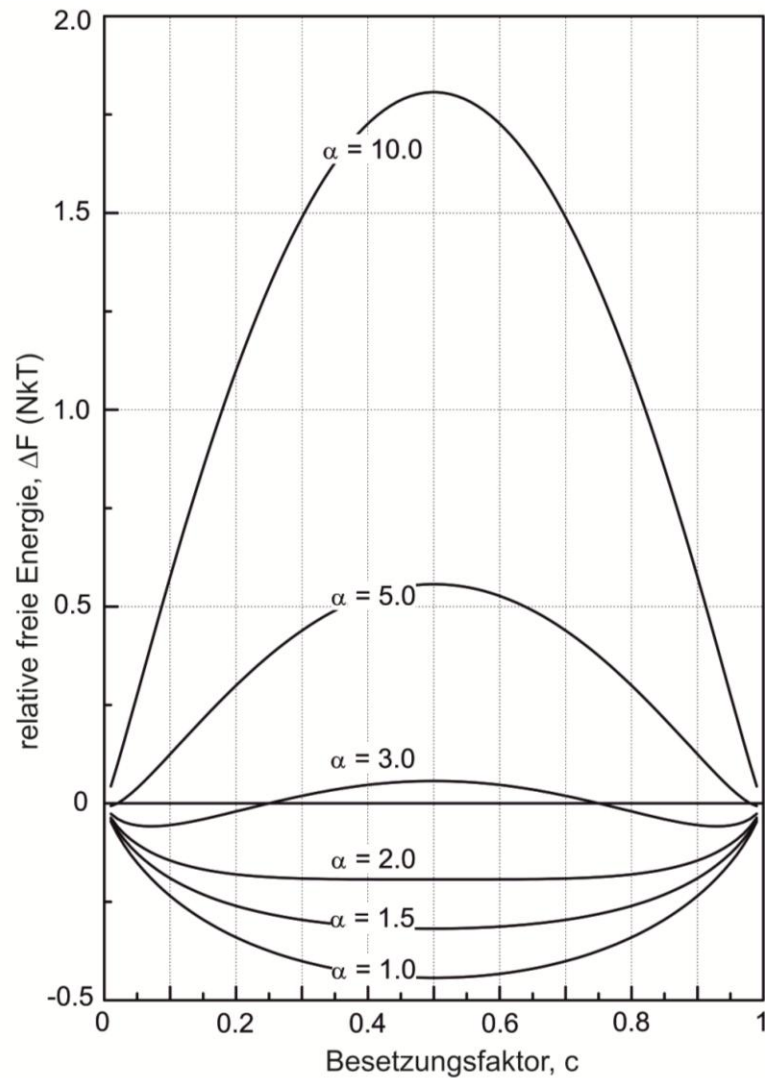


Abb. 19: Schematische Darstellung der relativen freien Energie $\Delta F / NkT$ für verschiedene Werte des Jackson-Faktors α in Abhängigkeit vom Besetzungsfaktor c .

4.3.3 Kristallwachstum bei einer atomar glatten Oberfläche

Die Ausbildung einer atomar glatten Oberfläche wird durch niedrige Umwandlungstemperaturen, einer kristallographisch dicht besetzten Grenzfläche und einer großen latenten Kristallisationswärme begünstigt (s. Gleichung 4.17). Beim Wachstum auf einer atomar glatten Phasengrenze stehen den Bausteinen nur sehr wenige energetisch günstige Anlagerungspositionen zu Verfügung. Die Anlagerung von Bausteinen kann dennoch durch verschiedene Prozesse erfolgen. Liegt eine ungestörte Kristallfläche vor, so muss als erstes eine neuer „Blockbaustein“ entstehen. Dies erfolgt über die Bildung eines zweidimensionalen Flächenkeims. Dieser Schritt ist der homogenen Keimbildung in vielen Punkten sehr ähnlich. Zunächst ist die Anlagerung eines kleinen Bausteins an die Kristalloberfläche energetisch sehr ungünstig. Auch während starker Gleichgewichtsüberschreitungen ist die Position des Bausteins instabil, sodass sich der Baustein wieder von der Phasengrenze ablöst wird. Wie bei der homogenen Keimbildung benötigt der Flächenkeim einen kritischen Radius r^* , den er überschreiten muss, um stabil zu bleiben. Hat sich ein Flächenkeim ausgebildet, erfolgt ein sehr rasches laterales Wachstum der neuen kristallinen Schicht. Daraus ergibt sich für die Kristallisationsgeschwindigkeit v mit D als konstantem Faktor eine exponentielle Abhängigkeit von der fortschreitenden Unterkühlung:

$$v \sim \exp\left(-\frac{D}{\Delta T}\right). \quad (4.18)$$

Wurde hingegen auf der glatten Oberfläche durch eine Versetzung eine Stufe ausgebildet, gibt es für die weiteren Bausteine immer Möglichkeiten sich anzulagern. Dies wird als Schicht- oder Stufenwachstum bezeichnet [43]. In einem solchen Fall ist die Bildung eines Flächenkeims nicht notwendig. Die Realstruktur eines Kristalls ist häufig durch hohe Versetzungsdichten geprägt. Solche Defekte führen oft zu Schraubenversetzungen, welche nach BURTON et al. [44] häufig Spiralwachstum verursachen. Durch Defekte entsteht eine Stufe auf einer glatten Oberfläche, welche nicht bis zum Rand der Fläche weiterwächst, sondern sich spiralförmig nach oben ausbildet. Eine solche Struktur wird auch als Archimedes-Spirale bezeichnet. FRANK [45] war der erste, der die große Bedeutung des Spiralwachstums für das Wachstum eines Kristalls erkannte. Seine Theorie wurde anschließend von BURTON et al. [44] in der BCF-Theorie zusammengefasst, welche auch als Spiralwachstum bekannt ist. Mit fortschreitender Unterkühlung ΔT nimmt die Anzahl an möglichen Anlagerungspositionen (Halbkristalllagen, Stufen) zu, bis der Zustand einer atomar rauen Oberfläche erreicht ist. Die Wachstumsgeschwindigkeit v ist quadratisch abhängig von der Unterkühlung ΔT :

$$v \sim \Delta T^2. \quad (4.19)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit auf atomar glatten Oberflächen kann niemals die Wachstumsgeschwindigkeit auf atomar rauen Oberflächen übersteigen. Es kann lediglich eine exponentielle bzw. quadratische Annäherung erfolgen. Atomar glatte Oberflächen werden im Allgemeinen von Nichtmetallen ausgebildet, da diese durch ihre höhere Schmelzwärme einen höheren Jackson-Faktor α besitzen als Metalle.

4.3.4 Kristallwachstum bei einer atomar rauen Oberfläche

Im Gegensatz zu einer atomar glatten Phasengrenze bietet eine raue Phasengrenze viele Anlagerungsplätze für neue Bausteine. Die dort vorherrschenden Bindungsenergien sind den Bindungsenergien der Halbkristalllage sehr ähnlich und die Bausteine können sich leicht an die Phasengrenze anlagern. Die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls ist proportional zur Unterkühlung ΔT :

$$v \sim k_1 \Delta T. \quad (4.20)$$

Dieser Zusammenhang wird als kontinuierliches Wachstum bezeichnet. Atomar raue Oberflächen werden vor allem von Metallen gebildet, die aus einer Schmelze gezüchtet werden.

Bei der Kristallzüchtung aus der Lösung können atomar glattes und / oder atomar raues Wachstums der Oberfläche auftreten. Da sich durch die Lösungszüchtung fortwährend die Zusammensetzung der Ausgangsschmelze ändert, kann bei hohen Temperaturen ein atomar raues Wachstum stattfinden. Bei niedrigen Temperaturen kann dies jedoch durch atomar glattes Wachstum abgelöst werden. Dies steht im Kontrast zur Einkristallzüchtung aus der

Schmelze, bei der die Metalle aus einer flüssigen Phase mit festgelegtem Schmelzpunkt gezüchtet werden.

4.4 Morphologie

Nach der Ausbildung eines Keims ist die Anzahl der möglichen Kristallflächen nahezu grenzenlos. Dies gilt sowohl für den Auf- wie auch für den Abbau. Die Wachstumsgeschwindigkeiten einzelner Flächen sind sehr unterschiedlich, sodass nur bestimmte Flächen beobachtet werden können. Kristallflächen mit einer langsamen Wachstumsgeschwindigkeit wachsen auf Kosten schnell wachsender Flächen. Sie bestimmen die äußere, finale Form eines Kristalls und bilden die Wachstumsform eines Kristalls aus.

Daneben gibt es noch die Gleichgewichtsform eines Kristalls, welche das Gleichgewicht des Kristalls mit seiner Umgebung definiert. An dieser sind mehrere Formen $\{hkl\}$ mit gleichem Dampfdruck beteiligt. Von Bedeutung ist die Gleichgewichtsform nur für mikroskopisch kleine Kristalle. Nach GIBBS und WULFF wird die freie Enthalpie eines Kristalls in einen Volumen- und einen Oberflächenterm eingeteilt [46], [47]. Die Gleichgewichtsform eines Kristalls ist dann eingetreten, wenn die Oberflächenenthalpie aller an der Gleichgewichtsform beteiligten Flächen zu einem Minimum wird [46]. Aus den Ausführungen von GIBBS und WULFF geht hervor, dass die Form mit der geringsten Oberflächenenergie durch ein Polyeder dargestellt wird [46], [47].

Die Beziehung zwischen Kristall und Morphologie wird in der PBC-Theorie (*periodic bond chain vector*) von HARTMANN und PERDOCK [48] beschrieben. Die PBC-Theorie beruht auf der Annahme, dass sich mit zunehmend frei werdender Bindungsenergie die Zeit verkürzt, die benötigt wird, um eine Bindung zwischen einem Baustein und einer Kristallfläche herzustellen. Die Wachstumsgeschwindigkeit einer Fläche nimmt mit der Zeit zu, wenn diese Fläche die am dichtesten besetzten Atom-Ketten besitzt. Je schneller einer Fläche wächst, desto geringer ist ihre Bedeutung für die Kristallmorphologie. Die unterschiedlich starken Bindungsenergien werden ihrer Stärke nach, in der PBC-Theorie in richtungsbezogene PBC-Vektoren des Kristalls, eingeteilt. Zu diesem Zweck werden die Kristallflächen hinsichtlich ihrer energetisch stärksten Bindungen in drei Gruppen unterteilt:

- (1) Kristallflächen, die parallel zu zwei oder mehr PBC-Vektoren angeordnet sind werden als F-Flächen (*flat faces*) benannt.
- (2) Flächen mit nur einem PBC-Vektor werden als S-Flächen (*stepped faces*) bezeichnet.
- (3) Kristallflächen ohne PBC-Vektor heißen K-Flächen (*kink faces*). K-Flächen sind zu keinem der PBC-Vektoren parallel und treten morphologisch sehr selten auf. Diese Anbauposition entspricht der Halbkristalllage im Kossel-Stranski-Modell (Abschnitt 4.3.1).

4.5 Transportvorgänge

Sehr wichtige Prozesse während des Kristallwachstums sind die Transportvorgänge an der Phasengrenze zwischen der Ausgangsschmelze und dem wachsenden Kristall. Allgemein lassen sich die Transportprozesse in Einbauvorgänge und Transportmechanismen unterscheiden, welche an der Phasengrenze ineinander übergehen. Der langsamere Prozess bestimmt dabei immer die Wachstumsgeschwindigkeit. Je nachdem, ob die Einbauvorgänge oder die Transportmechanismen die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmen, wird zwischen einem kinetischen Regime (Einbauvorgänge) oder einem Diffusionsregime (Transportvorgänge) unterschieden. Ein weiterer Transportmechanismus ist der Wärmetransport, wobei hier der Abtransport von freigesetzter Kristallisationswärme (latente Wärme) über die feste Phase ein wichtiger Prozess ist. Die Enthalpiefunktion erfährt am Phasenübergang während des Kristallisationsvorganges einen Sprung. Die Differenz ist hierbei die Kristallisationswärme, welche sowohl über die feste wie über die flüssige Phase von der Phasengrenze abtransportiert wird.

Über die Einbauvorgänge werden selektiv die passenden Komponenten aus der flüssigen Phase in den Kristall übernommen. Bei der Lösungszüchtung in einem Mehrstoffsystem reichert sich daher mit fortschreitendem Wachstum immer mehr Material der Überschusskomponente an der Phasengrenze an, welches abgeführt werden muss.

Bei der Einkristallzüchtung sind daher vor allem die Transportvorgänge an der Phasengrenze bestimmend für die Wachstumsgeschwindigkeit.

4.5.1 Diffusiver und konvektiver Stofftransport an der Phasengrenze

Der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient k_0 beschreibt das Verhältnis der Konzentration einer bestimmten Komponente im Kristall (C_S) und in der flüssigen Ausgangsphase (C_L), wenn sich das System in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Es gilt:

$$k_0 = \frac{C_S}{C_L}. \quad (4.21)$$

Erfolgt die Züchtung eines Kristalls aus einer nicht-stöchiometrischen Schmelze ist $k_0 < 1$. Das führt dazu, dass sich in einem Mehrstoffsystem mit fortschreitendem Kristallwachstum jene Komponente an der Phasengrenze anreichert, die in geringerem Maße in den Kristall eingebaut wird, als sie in der Ausgangsschmelze angeboten wird.

Der Abtransport der Überschusskomponente erfolgt im Bereich der Wachstumsfront ausschließlich über Diffusion. Diese Schicht wird als δ -Schicht bezeichnet. Da an der Phasengrenze ein Überschuss einer Komponente herrscht, erfolgt der Materialtransport / Teilchenstrom J von Bereichen hoher Konzentration in Bereiche niedriger Konzentration. Dabei ist der Materialfluss proportional zum Konzentrationsgradienten, sofern keine äußeren Kräfte oder Druck- und Temperaturgradienten vorherrschen. Dies wird im 1. Fickschen Gesetz [49] beschrieben:

$$J = -D \left(\frac{dC_L}{dz} \right)_{z=0} \quad (4.22)$$

mit D als Diffusionskoeffizienten, $\frac{dC_L}{dz}$ als Konzentrationsgradienten der flüssigen Phase und z der Distanz zur Phasengrenze. Wächst ein Kristall mit konstanter Geschwindigkeit v , so reichert sich der Anteil der Lösung $(C_L - C_S)$, der nicht in die feste Phase eingebaut wird, vor der Phasengrenze an. Deren Abtransport mittels Diffusion kann über folgendes Gleichgewicht beschrieben werden:

$$v(C_L - C_S) = -D \frac{dC_L}{dz}. \quad (4.23)$$

In Abb. 20 ist der Konzentrationsverlauf c in Bezug auf den Abstand zur Phasengrenze fest / flüssig abgebildet.

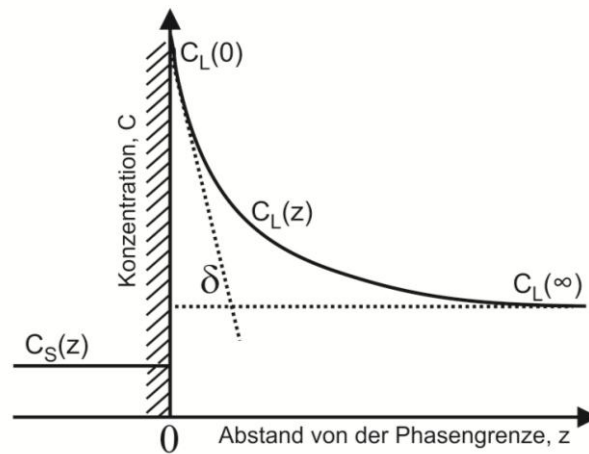


Abb. 20: Konzentrationsprofil (D) einer Schmelze an der Wachstumsfront. Es erfolgt eine Verschiebung der Phasengrenze mit einer konstanten Geschwindigkeit v in die Richtung z .

Im Ursprung 0 ist die Phasengrenze zwischen der flüssigen und der festen Phase dargestellt. Die Konzentration im Kristall wird durch $C_S(z)$ beschrieben. $C_L(0)$ beschreibt die Konzentration der Schmelze direkt an der Phasengrenze. In einem gewissen Abstand zur Phasengrenze befindet sich die Konzentration $C_L(z)$. $C_L(\infty)$ beschreibt die Konzentration in der Ausgangsphase, in einem großen Abstand zur Phasengrenze. Die Dicke der Diffusionsschicht δ wird durch den Schnittpunkt zweier Tangenten beschrieben, welche durch die Tangente am Konzentrationsverlauf an der Phasengrenze und der Tangente an der Konzentration in der Ausgangsphase gebildet werden. Die Dicke der Diffusionsschicht ist abhängig von der Konvektion in der Schmelze, welche durch verschiedene Parameter wie z.B. der Tiegelrotation, der Wachstumsgeschwindigkeit v oder auch der Form des Züchtungstiegels abhängig ist.

Die eindimensionale Lösung der Diffusionsgleichung im mit v bewegten Koordinatensystem ergibt:

$$C_L(z) = C_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{v}{D} z\right) \right]. \quad (4.24)$$

Ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration der gelösten Komponente an der Phasengrenze $C_L(0)$ und der Zusammensetzung in einiger Entfernung zur Phasengrenze ist nur dann erreicht, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit Null ist.

Da bei Kristallzüchtungsexperimenten immer Gleichgewichtsüberschreitungen auftreten, führten BURTON et al. [50] den effektiven Verteilungskoeffizienten k_{eff} ein. Im Gegensatz zu k_0 betrachtet k_{eff} die Zusammensetzung der Schmelze in einiger Entfernung zur Phasengrenze und bezieht neben der Wachstumsgeschwindigkeit v , die Dicke der Diffusionsschicht δ und den Diffusionskoeffizienten D in der Ausgangssubstanz mit ein. Zusammen mit k_0 kann k_{eff} über die BPS-Theorie (**B**urton-**P**rim-**S**lichter) beschrieben werden, welche aus der Nernstschen Theorie der Kinetik [50] abgeleitet wurde:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + \left(1 - k_0\right) \exp\left(-\frac{v\delta}{D}\right)}. \quad (4.25)$$

Ist $\left|\frac{v\delta}{D}\right| \ll 1$, geht die Wachstumsgeschwindigkeit gegen Null ($v \rightarrow 0$) und es herrscht eine gute Durchmischung an der Phasengrenze. In diesem Fall ist $k_{eff} \approx k_0$. Bei $\left|\frac{v\delta}{D}\right| \gg 1$ geht die Wachstumsgeschwindigkeit gegen Unendlich ($v \rightarrow \infty$) und die Diffusionsschicht nimmt immer weiter zu. Folglich geht k_{eff} gegen 1 und es findet eine Anreicherung der Überschusskomponente vor der Phasengrenze statt.

In Schmelzen erfolgt der Stofftransport außerhalb der Diffusionsschicht durch Konvektion, die für eine bessere Durchmischung der Ausgangsschmelze sorgt. Je größer der Abstand zur Phasengrenze, desto größer der Einfluss der Konvektion auf die Durchmischung der Schmelze. Es treten drei verschiedene Arten von Konvektion auf, die sich gegenseitig überlappen können:

(1) Auftriebskonvektion

Die Auftriebskonvektion, auch natürliche Konvektion genannt, wird in solutale und thermische Konvektion unterteilt und entsteht über (Massen)-Dichteunterschiede in einem Schwerfeld. Bei der solutalen Konvektion entsteht der Dichteunterschied durch Konzentrationsunterschiede in der Schmelze. Wird der Dichteunterschied ausschließlich durch Temperaturunterschiede hervorgerufen, wird dies als thermische Konvektion bezeichnet. Bei Mehrkomponentensystemen oder Lösungen gilt: $\rho = \rho(T, C)$. Auftriebskonvektion kann hier durch Temperatur- und / oder Konzentrationsunterschiede auftreten. Auftriebskonvektion kann unter Umständen zu Fluktuationen im Materialtransport führen und somit zu Fluktuationen im Kristallwachstum.

(2) Erzwungene Konvektion

Durch äußere Krafteinwirkung auf eine Schmelze / Lösung, wie z.B. durch die Tiegel- und / oder Kristallrotation oder durch ein äußeres Magnetfeld, entsteht erzwungene Konvektion. Dadurch können Unregelmäßigkeiten der natürlichen Konvektion zum Teil ausgeglichen werden. Durch das mechanische Rühren der Schmelze wird diese besser durchmischt und die Dicke der Diffusionsschicht δ wird verringert. Dennoch lässt sich die Bildung der Diffusionsschicht nicht komplett vermeiden.

(3) Marangoni-Konvektion

Die Marangoni-Konvektion ist im Gegensatz zur Auftriebskonvektion unabhängig von der Schwerkraft, da sie nur an freien Oberflächen auftritt. Verursacht wird diese Art der Konvektion durch die Temperatur-Abhängigkeit der Grenzflächenspannungen inhomogener Temperaturfelder, Konzentrationsunterschiede oder durch das Anlegen eines Magnetfeldes.

Die entstehenden Strömungen an der Oberfläche können zu unerwünschten Effekten, wie einer periodischen Instabilität und infolge dessen zu mehrphasigen Entmischungen im Kristall führen. Der Effekt der Marangoni-Konvektion wird häufig durch die Auftriebskonvektion verdeckt. Um die Einflüsse der Marangoni-Konvektion auf die Einkristallzüchtung besser untersuchen zu können, werden starke Magnetfelder angelegt oder Experimente unter Mikrogravitationsbedingungen im Weltraum durchgeführt, wodurch die Auftriebskonvektion reduziert werden kann.

4.5.2 Wärmetransport

In der Einkristallzüchtung spielt der Wärmetransport an der Phasengrenze während des Experiments eine sehr wichtige Rolle. Im Vergleich zu den Diffusionsmechanismen ist der Wärmetransport um ein Vielfaches schneller. Die Prandtl-Zahl N_{Pr} gibt an, ob die Wärme in einer Schmelze über die Wärmeleitung oder durch Konvektion übertragen wird. N_{Pr} ist definiert über das Verhältnis der kinematischen Viskosität ϑ und der Wärmeleitfähigkeit β :

$$N_{Pr} = \frac{\vartheta}{\beta}. \quad (4.26)$$

In einer metallischen Schmelze ist die Prandtl-Zahl aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit und der geringen Viskosität sehr niedrig. Daher wird das Temperaturfeld metallischer Schmelzen von der Wärmeleitung und kaum von der Konvektion beeinflusst.

Bei der Lösungszüchtung besitzt der wachsende Kristall eine niedrigere Temperatur als die Schmelze. Latente Wärme (Kristallisationswärme), sowie der Wärmefluss an der Phasengrenze müssen über den Kristall an die Umgebung abgegeben werden. Nach JACKSON [51] gilt:

$$\beta_L \left(\frac{dT}{dx} \right)_L + H_m v = \beta_S \left(\frac{dT}{dx} \right)_S \quad (4.27)$$

β beschreibt die thermische Leitfähigkeit in der flüssigen (L) und in der festen (S) Phase, v die Wachstumsgeschwindigkeit und x die Bewegungsrichtung an der Wachstumsfront.

Die Temperaturen an der Wachstumsfront sind maßgeblich für die Lage, Form und Morphologie der Phasengrenze verantwortlich.

Wärme wird von der Schmelz- und der Kristalloberfläche durch Wärmestrahlung wie auch Konvektion in der Gasphase an die Umgebung abgegeben.

4.6 Realstruktur von Kristallen

In der Theorie besitzt ein Idealkristall ein dreidimensionales, periodisches Gitter mit einer ungestörten Kristallstruktur. In der Realität sind Kristalle jedoch nie perfekt. Durch verschiedene Faktoren (Kristallbaufehler), wie z.B. die Verunreinigung durch Fremdatome, werden Kristallbaufehler initiiert, was zu Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter führt. Diese Kristalle werden als Realkristalle bezeichnet. Die Realstruktur der Kristalle und damit verbundene Eigenschaften (z.B. elektronische Eigenschaften) werden durch die Störungen (Defekte) stark beeinflusst. Je nachdem, in welchen Maß die Ausdehnung der Defekte im Kristall vorliegt, werden die Störungen in verschiedene Arten unterteilt.

(1) Punktdefekte

Da sich Punktdefekte nicht entlang einer Linie oder Ebene fortpflanzen und meist nur über wenige Atome erstrecken, wird diese Art von Defekten auch als „nulldimensionaler Defekt“ bezeichnet. Unbesetzte Plätze (Leerstellen) oder zusätzliche Atome im Kristallgitter (Zwischengitteratome) führen zu einer Verschiebung von Atompositionen im Kristallgitter. Verlässt ein Atom seinen Platz, hinterlässt es eine Leerstelle und wandert als Zwischengitteratom auf eine zusätzliche Position, dem Zwischengitterplatz. Dies führt dazu, dass benachbarte Atome in eine angrenzende Leerstelle verdrängt oder vom Zwischengitteratom verschoben werden. Eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung (Dotierung) kann zur Ausbildung von „Fremdatomen“ führen, welche, wie die Zwischengitteratome, Leerstellen oder Zwischengitterplätze besetzen können.

(2) Liniendefekte

Versetzungen wie die Stufen- oder Schraubenversetzung werden als „Liniendefekte“ zusammengefasst und gehören zu den „eindimensionalen Defekten“. Durch eine Versetzung wird die periodische Anordnung der Atome im Kristallgitter erheblich gestört, was zu einer Verzerrung / Verschiebung des Kristallgitters führt. Versetzungen können zum Beispiel durch eine Anhäufung von Leerstellen, durch innere Spannungen im Kristall oder plastische Verformung entstehen. Im Gegensatz zu den Punktdefekten enden Liniendefekte nicht im Kristall, sondern pflanzen sich durch den Kristall bis zu seiner Oberfläche oder der nächsten Korngrenze fort.

(3) Flächendefekte

Zu den zweidimensionalen Flächendefekten gehören Stapelfehler, Korngrenzen, Zwillinge und Domänengrenzen im Kristall. Als Flächendefekte werden Baufehler im Kristall bezeichnet, die zwar die gleiche Kristallstruktur wie ihre Umgebung aufweisen, jedoch eine unterschiedliche kristallographische Orientierung besitzen. Der Übergang zweier solcher Bereiche ist durch Korngrenzen scharf getrennt. Verwachsen zwei Körner mit einer bestimmten Orientierung miteinander, wird dies als Zwilling bezeichnet. Werden Gitterebenen nicht in der exakten Stapelfolge aufeinander geschichtet, entstehen Stapelfehler, welche sich flächenhaft im Kristall weiter ausbreiten.

4.6.1 Segregation

In einem Mehrstoffsystem unterscheidet sich die Zusammensetzung des Kristalls (C_S) von der Zusammensetzung der Ausgangssubstanz (C_L). Die Zusammensetzung des inkongruenten Kristalls wird über den Segregationskoeffizienten k beschrieben:

$$C_S = kC_L . \quad (4.28)$$

Je nach Wachstumsrate und Materialtransport kann für k zum einen der Gleichgewichtskoeffizient k_0 oder der effektive Verteilungskoeffizient k_{eff} eingesetzt werden (s. Abschnitt 4.5.1). Durch die inkongruente Kristallisation verändert sich die Zusammensetzung der Schmelze ständig. Damit einhergehend verändert sich auch sukzessive die Zusammensetzung des wachsenden Kristalls. Ist der Verteilungskoeffizient $k < 1$ reichert sich die überflüssige Komponente an der Wachstumsfront und in der Ausgangssubstanz an. Dadurch verändert sich auch die Verteilung der Komponente im Kristall mit fortlaufendem Wachstum stetig. Am Ende des Versuchs wird von der überflüssigen Komponente im Kristall mehr eingebaut, als zu Beginn des Experiments. Bei $k > 1$ wird hingegen mit fortlaufendem Kristallwachstum immer weniger von der Komponente in den Kristall eingebaut. Nach SCHEIL [52] kann der Konzentrationsverlauf einer Komponente wie folgt berechnet werden:

$$C_S(z) = kC_0 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{k_0-1} . \quad (4.29)$$

Die Ausgangszusammensetzung der Schmelze ist über C_0 definiert, das Verhältnis z/L beschreibt den bereits auskristallisierten Anteil in Bezug auf die Gesamtlänge des Kristalls. Die Gleichung (4.29) gilt unter der Voraussetzung, dass der Kristall einen konstanten Querschnitt besitzt und aus einer endlichen Ausgangsschmelze gezüchtet wird, die zu Beginn vollständig flüssig war. Eine weitere Bedingung ist, dass die Schmelze jederzeit vollständig durchmischt ist und in der kristallinen Phase kein Konzentrationsausgleich durch Diffusion stattfindet.

Die Elementverteilung ist auch abhängig von der Form der Phasengrenze. Bei einer ebenen Wachstumsfront ist die radiale Verteilung der Elemente homogen. Bei einer gebogenen Schmelzpunktisotherme ändert sich die Form der Phasengrenze und sie kann sich konvex oder konkav krümmen. Verläuft die Wachstumsrichtung weiterhin in eine Richtung, so erfolgt neben der Diffusion in Wachstumsrichtung auch eine laterale Diffusion der an der Phasengrenze angereicherten Komponente. Dies führt zu einer inhomogenen Verteilung der beteiligten Komponenten in radialer Richtung. Je stärker die Grenzfläche gekrümmt ist, desto größer ist der Unterschied der Zusammensetzung zwischen Kristallrand und Kristallmitte [53].

4.6.2 Konstitutionelle Unterkühlung

Wie in Abschnitt 4.5.1 beschrieben wird bei der Lösungszüchtung weniger Material einer bestimmten Komponente im Kristall eingebaut, als in der Ausgangsschmelze angeboten wird. Deswegen ist in einem Mehrstoffsystem $k < 1$ und die Überschussskomponente reichert sich im Verlauf der Kristallisation vor der Phasengrenze an. Daher ist die Konzentration der

Überschussskomponente an der Phasengrenze höher als in der restlichen Schmelze. Die in Abschnitt 4.5.1 beschriebene inhomogene Verteilung der Konzentration der Schmelze unmittelbar vor der Phasengrenze führt zu einer ortsabhängig veränderlichen Liquidustemperatur T_L . Die Steigung der Liquiduskurve ist beschrieben durch $m = -dT_L/dC_L$ und verläuft linear. Damit ist es möglich, den Verlauf der Liquidustemperatur der Schmelze vor der Wachstumsfront zu berechnen.

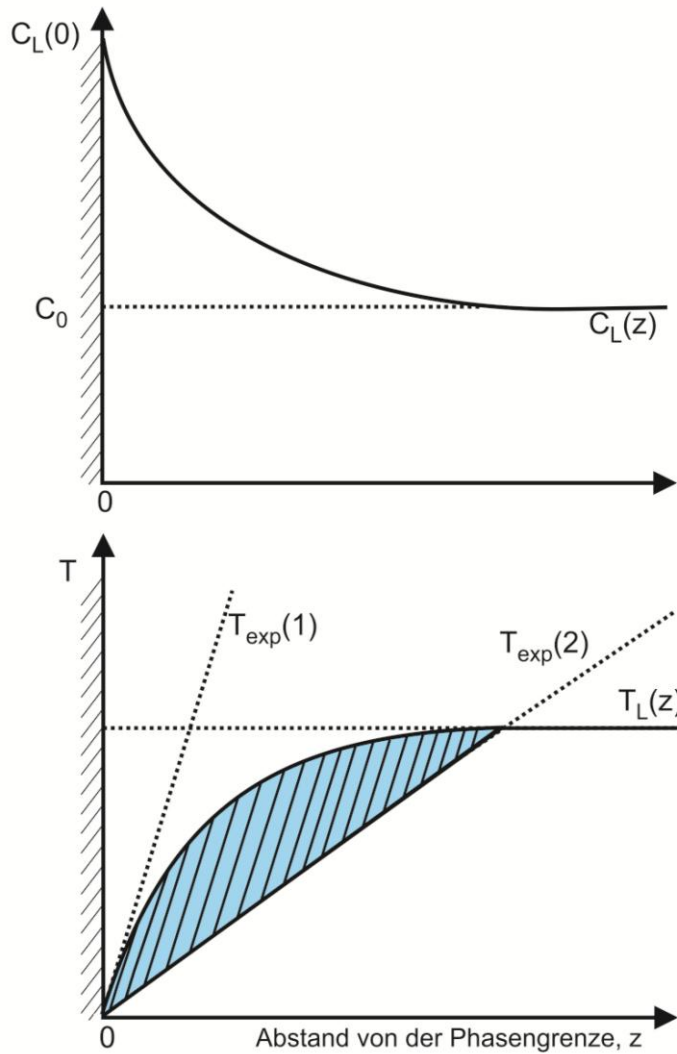


Abb. 21: Oben: Anreicherung einer Komponente vor der Phasengrenze. Unten: $T_L(z)$ beschreibt den Verlauf der Liquidustemperatur vor der Wachstumsfront. Mögliche Temperaturgradienten $T_{exp}(1)$ und $T_{exp}(2)$ in der Schmelze, welche die Bedingungen zur Vermeidung der konstitutionellen Unterkühlung erfüllen ($T_{exp}(1)$) oder verletzen ($T_{exp}(2)$).

Damit Kristallisation stattfinden kann, muss die Temperatur an der Phasengrenze mit der Liquidustemperatur übereinstimmen. Für den tatsächlichen Temperaturverlauf vor der Phasengrenze gibt es zwei Möglichkeiten ($T_{exp}(1)$ und $T_{exp}(2)$) (s. Abb. 21).

Für den Fall $T_{exp}(2)$ wird eine vormalig makroskopisch ebene Fläche an der Phasengrenze instabil. Dies wird als konstitutionelle Unterkühlung bezeichnet, welche über folgenden Zusammenhang definiert wird:

$$gradT_{exp} \leq \left. \frac{dT_L}{dz} \right|_{z=0}. \quad (4.30)$$

Durch die instabile Phasengrenze kann sich ein kleiner Vorsprung ausbilden (s. Abb. 22, 1). Ragt dieser in ein Gebiet stärkerer Unterkühlung wächst der Vorsprung schneller als der restliche Teil (s. Abb. 22, 2). Eine Folge der konstitutionellen Unterkühlung ist dendritisches Wachstum im Kristall, welches sich in Wachstumsrichtung im Kristall fortpflanzt (s. Abb. 22, 3). Dies kann die Ausbildung weiterer Defekte bewirken, welche die Einschlussbildung einer Fremdphase fördern können (s. Abb. 22, 4).

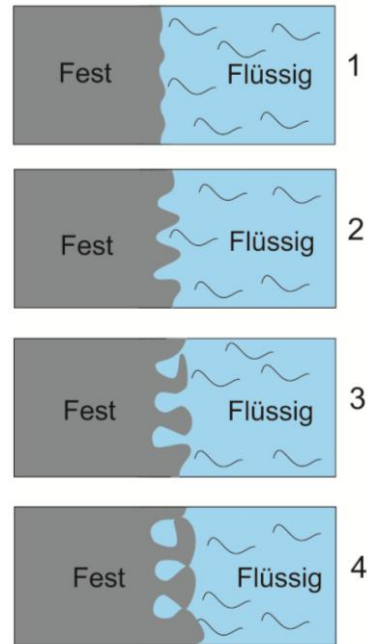


Abb. 22: Schema der zeitlichen Entwicklung einer Phasengrenze unter instabilen Wachstumsbedingungen. Durch die konstitutionelle Unterkühlung bilden sich kleine Vorsprünge an der Phasengrenze aus (1), welche anschließend schneller weiterwachsen als ihre Umgebung (2-3). Dies kann zur Einschlussbildung im Kristall führen (4).

TILLER et al. [53] entwickelten eine Formel, mit deren Anwendung sich die konstitutionelle Unterkühlung vermeiden lässt:

$$\frac{\text{grad}T_{\text{exp}}}{v} \geq \frac{mC_0(1 - k_0)}{Dk_0}. \quad (4.31)$$

Diese Gleichung ist auch als Tiller-Kriterium bekannt, mit der sich die maximale Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls aus einer Mehrkomponenten-Schmelze der ursprünglichen Zusammensetzung C_0 berechnen lässt.

Obwohl diese Gleichung für ein reines Diffusionsregime in der flüssigen Phase definiert wurde, bleibt die Gefahr der konstitutionellen Unterkühlung trotz intensiver Durchmischung der Schmelze mittels Konvektion immer vorhanden. Dies ist mit der im Abschnitt 4.5.1 erwähnten Diffusionsgrenzschicht δ erklärbar, die zwischen fester und flüssiger Phase an der Wachstumsfront vorliegt. In diesem Bereich wird der Materialtransport allein durch Diffusion gewährleistet. Daher kann nach Überschreitung eines kritischen Wertes der Wachstumsgeschwindigkeit immer Einschlussbildung an der Phasengrenze stattfinden.

4.7 Entmischungsmechanismen

Es ist ein Grundtheorem in der Thermodynamik, dass jedes System bestrebt ist, den Zustand der niedrigsten freien Enthalpie G zu erreichen (Abschnitt 4.1). Bei realen Lösungen in Mehrkomponentensystemen liegt in der Regel eine endliche Mischungsenthalpie vor, welche durch die Interaktion der einzelnen Komponenten bedingt ist. Dadurch wird die freie Enthalpie beeinflusst und $G(x)$ weicht von jener, einer idealen Lösung ab. Um den Zustand der niedrigsten freien Enthalpie zu erreichen, können Mehrkomponentensysteme in zwei Phasen entmischen.

Es existieren zwei Mechanismen, über die Entmischungen in einem Mehrkomponentensystem ablaufen können: a) Durch die in Abschnitt 4.2.1 beschriebene Keimbildung erfolgt die Entmischung in zwei Phasen über die Ausbildung von Keimen und deren anschließendes Wachstum. b) Der zweite Mechanismus ist die spinodale Entmischung, bei der die Entmischung über Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung zustande kommt.

4.7.1 Entmischung durch Keimbildung

Führt die Zweiphasigkeit zu einer Verringerung der freien Enthalpie des Gesamtsystems, erfährt eine homogene metastabile Phase eine Erniedrigung der freien Enthalpie ΔG . Bedingt durch das Wachstum der Keime entstehen dabei Schwankungen in der Konzentration. Der nachfolgende Entmischungsprozess kann sowohl durch homogene als auch durch heterogene Keimbildung erfolgen (Abschnitt 4.2.2).

In der näheren Umgebung eines Keims verarmt die Matrix an bestimmten chemischen Komponenten, da diese zum Wachstum des Keims abgezogen werden. In entfernteren Bereichen ist jedoch wieder eine erhöhte Konzentration dieser Komponenten vorhanden. Durch dieses Konzentrationsgefälle erfolgt eine Diffusion der Komponenten aus den Gebieten gesättigter Schmelze hin zu den verarmten Bereichen entlang eines Konzentrationsgefälles (s. Abb. 23). Nach Einsetzen der Entmischung sind sofort zwei voneinander getrennte Phasen mit definierten Grenzflächen vorhanden. Zunächst weist die neu gebildete Phase eine sehr geringe räumliche Ausdehnung auf. Mit zunehmender Zeit wachsen die Keime weiter, bis sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat, das schließlich nach vollständigem Ausgleich des Konzentrationsgefälles erreicht ist.

Das System erlangt durch diesen Entmischungsprozess gleich zu Beginn ein lokales Gleichgewicht in den entmischten Bereichen. Die Schwankungen im Konzentrationsgefälle erreichen bei der Entmischung durch Keimbildung eine große Amplitude aber nur eine sehr kleine Wellenlänge.

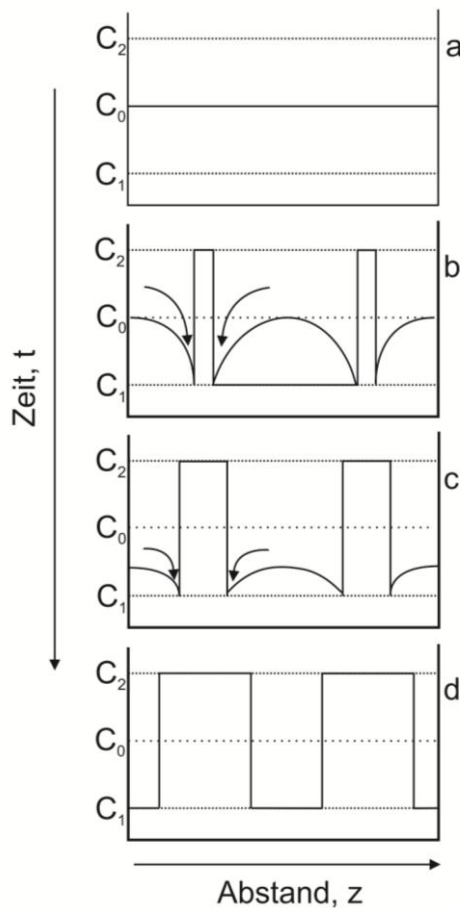


Abb. 23: Schematisch vereinfachte Darstellung der Phasentrennung bei der homogenen Keimbildung nach PUTNIS [54].

4.7.2 Spinodale Entmischung

Spinodale Entmischung entsteht durch ausgedehnte Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung, die zu Beginn des Prozesses eine sehr geringe Amplitude haben. Die entmischten Phasen können im Anfangsstadium, aufgrund der kleinen Konzentrationschwankungen, nicht voneinander unterschieden werden. In Abb. 24a ist die Verteilung der chemischen Zusammensetzung schematisch dargestellt. Es ist keine klare Phasengrenze zwischen den Minima und Maxima der Konzentration zu erkennen, sodass am Anfang der Entmischung nur eine Phase vorhanden zu sein scheint (s. Abb. 24b).

Während der Entmischung entsteht eine Verstärkung der Fluktuationen in nur einem bestimmten Wellenlängenbereich [55-57], wodurch die Amplituden der Konzentrationschwankungen immer größer werden (s. Abb. 24c). Dies führt zu einer allmählichen Phasentrennung, in der sich die entmischten Phasen A und B in einem bestimmten Wellenlängenbereich miteinander abwechseln.

Anders als bei der Entmischung durch Keimbildung, bei der die Grenzflächenenergie zusätzlich aufgebracht werden muss, erfolgt hier eine „Bergauf“-Diffusion (s. Abb. 24c) der chemischen Komponenten entgegen dem Diffusionsgradienten. Die entmischten Bereiche besitzen bei der spinodalen Entmischung eine geringere freie Enthalpie als die Ausgangsschmelze.

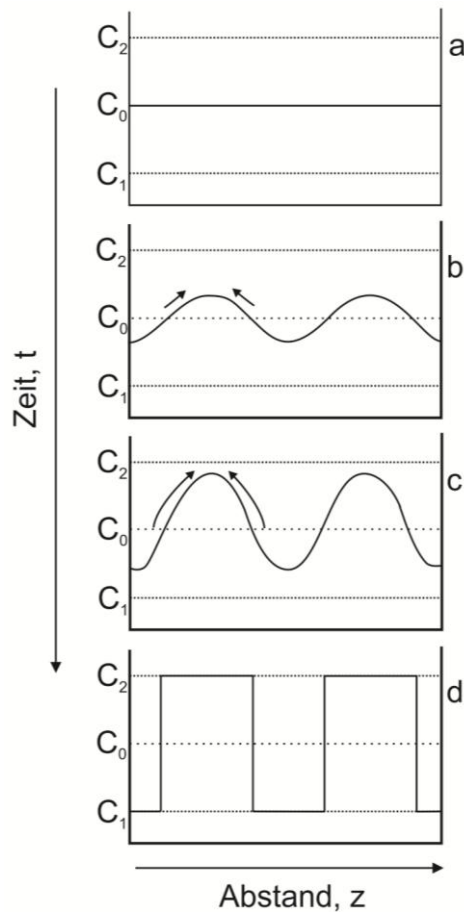


Abb. 24: Schematische Darstellung der verschiedenen Stadien der spinodalen Entmischung nach PUTNIS [54].

Hat die entmischte Phase die chemische Zusammensetzung der neuen Gleichgewichtsphase erreicht, ist der Zustand der niedrigsten freien Enthalpie erreicht. Phasen, die über spinodale Entmischung entstanden sind, lassen sich in ihrem finalen Stadium nicht mehr von Phasen unterscheiden, die durch Keimbildung entstanden sind (s. Abb. 23d u. 24d).

Das Auftreten der spinodalen Entmischung ist abhängig von der Ausgangszusammensetzung, der Abkühlrate, der Kristallstruktur der Endglieder und der Lage der Wendepunkte W auf der freien Enthalpiekurve ΔG_{mix} . In Abb. 25 ist die Lage der Spinodalen in Bezug zum Solvus in Abhängigkeit von der Zusammensetzung X auf der ΔG_{mix} -Kurve dargestellt.

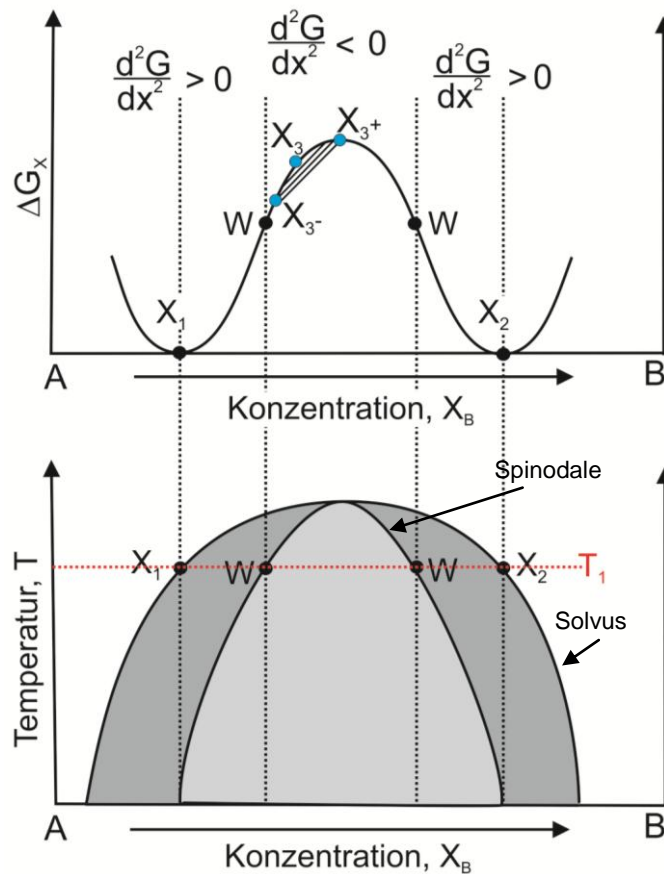


Abb. 25: Oben: $G(x)$ - Verlauf einer homogenen Mischphase im System A-B bei konstanter Temperatur. Spinodale Entmischung tritt nur zwischen den Wendepunkten (W) auf. Unten: Darstellung der Temperatur T gegen die Konzentration X_B . Die Wendepunkte (W) und das lokale Maximum bestimmen den Bereich der spinodalen Entmischung.

Die Zusammensetzungen der stabilen Phasen befinden sich bei den beiden Minima der freien Enthalpiekurve. Zwischen den beiden Minima und dem lokalen Maximum liegen die Wendepunkte W, an denen die zweite Ableitung der G_{mix} -Kurve Null ist:

$$\frac{d^2G}{dx^2} = 0. \quad (4.32)$$

Die zweite Ableitung der freien Enthalpie nach der Konzentration x außerhalb der Wendepunkte ist positiv:

$$\frac{d^2G}{dx^2} > 0. \quad (4.33)$$

Der Bereich der spinodalen Entmischung liegt im Abschnitt zwischen den Wendepunkten. Die zweite Ableitung der G_{mix} -Kurve ist hier negativ:

$$\frac{d^2G}{dx^2} < 0. \quad (4.34)$$

Innerhalb dieses Bereichs kann spinodale Entmischung prinzipiell in jeder Phase auftreten. Hat die Phase die Zusammensetzung X_3 und befindet sich somit zwischen den zwei Wendepunkten W ist eine spinodale Entmischung realisierbar (s. Abb. 25): Jede Fluktuation in

der Konzentration zwischen X_3^- und X_3^+ führt zu einer erniedrigten freien Enthalpie und somit zur spinodalen Entmischung, welche sich in einem lamellaren Gefüge entmischt. Lamellare Gefüge entstehen dabei bevorzugt in elastische, weiche Richtungen eines Kristalls [54]. CAHN stellte in seiner Abhandlung über die spinodale Entmischung heraus, dass die Fluktuation der Konzentrationsverteilung periodisch einer sinusartigen Kurve folgt [55]. Große Wellenlängen verstärken sich, sodass am Ende eine bestimmte Wellenlänge bevorzugt als verstärkender Faktor auswächst. Typische Wellenlängen sind $50 \text{ \AA} - 500 \text{ \AA}$ [54]. Ein wesentliches Merkmal der spinodalen Entmischung ist, dass die Endglieder die gleiche Kristallstruktur besitzen.

Eine spinodale Entmischung tritt nicht bei einer Phase der Zusammensetzung X_1 mit der Kristallstruktur a auf (s. Abb. 25). Kleine Konzentrationsschwankungen führen zu einem Anstieg der freien Enthalpie. In diesem Fall kann nur wieder ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht werden, wenn zusätzlich die Phase der Zusammensetzung X_2 mit der Kristallstruktur b durch Keimbildung entsteht (s. Abb. 25). Aufgrund der Position außerhalb der Wendepunkte ist eine spinodale Entmischung in diesem Fall nicht möglich. Die Entmischung erfolgt hier über Keimbildung.

Die Abhängigkeit der spinodalen Entmischung von der Abkühlgeschwindigkeit kann mit Hilfe eines Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramms (*Time-Temperature-Transformation* (TTT)) veranschaulicht werden, in dem die Temperatur gegen die Zeit logarithmisch abgetragen wird (s. Abb. 26).

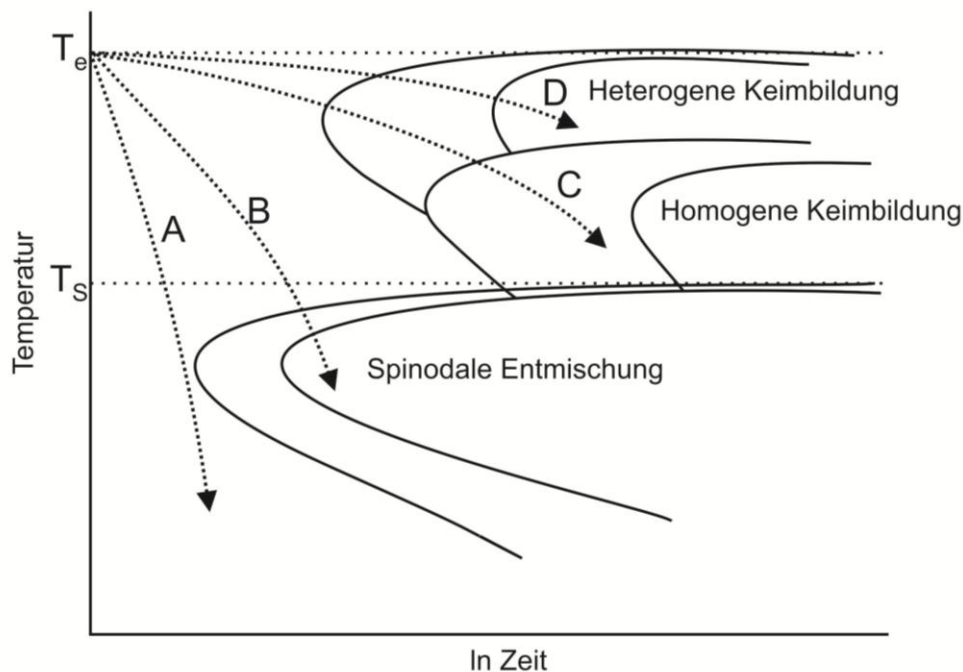


Abb. 26: TTT-Diagramm mit unterschiedlichen Abkühlraten (A,B,C,D) gegen die Zeit nach PUTNIS [54]. Nur mit der Abkühlrate B ist eine spinodale Entmischung möglich.

Die Pfade A, B, C und D stellen unterschiedliche Abkühlraten, von sehr groß (A) bis sehr klein (D), dar. Der Bereich oberhalb T_S (Temperaturbereich der Spinodalen, s. Abb. 25) ist der Gleichgewichtsbereich, welcher das Gebiet der Keimbildung beschreibt. Das Gebiet unterhalb T_S ist die Zone der spinodalen Entmischung. Es ist zu erkennen, dass nur bei einer bestimmten Abkühlrate eine spinodale Entmischung zu verwirklichen ist (Abkühlrate B). Nach CAHN und HILLARD [55-58] ist die Wellenlänge der Fluktuation in der Konzentrationsverteilung bei niedrigen Temperaturen kleiner und bei höheren größer. Dies bedeutet, dass mit einer raschen Abkühlrate (B) des Mischkristalls, die Ausgangsphase in das Feld der

Spinodalen geführt werden kann. Dies ist häufig bei Mineralen zu beobachten, welche in extrusiven, vulkanischen Gesteinen bei schneller Abkühlung gebildet wurden.

5 KRISTALLZÜCHTUNG AUS GALLIUMREICHEN LÖSUNGEN

5.1 Czochralski-Methode

Eines der heutzutage weltweit erfolgreichsten Züchtungsverfahren von strukturell hochqualitativen Einkristallen ist die nach dem polnischen Chemiker JAN CZOCHRALSKI benannte Züchtungsmethode. Ursprünglich suchte er nach einem Verfahren, um die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit von Metallen zu bestimmen. Durch einen Zufall entdeckte er die Einkristallzüchtung von Metallen (z.B. Zinn und Blei) aus einem Schmelztiegel. Seine Ergebnisse veröffentlichte er 1918 [59]. In den Folgejahren wurde seine Methode intensiv weiterentwickelt und erlangte nach 1945 erhebliche Bedeutung in der industriellen Herstellung von Halbleiterkristallen. Dotierte Silicium-Einkristalle für die Mikroelektronik stellen zurzeit den mengenmäßig größten Anteil dar [60]. Darüber hinaus werden mit der Czochralski-Methode Metalle, Oxide, Halogenide und organische Kristalle in größeren Mengen gezüchtet. Die jeweiligen Züchtungsapparaturen wurden dabei an die unterschiedlichen Anforderungen der verschiedenen Materialklassen adaptiert.

Die Verwendung eines vororientierten Impfkristalls („Keim“), welcher dem zu züchtenden Kristall eine bestimmte Wachstumsrichtung vorgibt, ist ein sehr großer Vorteil des Verfahrens, da somit spontane Keimbildung vermieden werden kann. Der Einsatz eines Impfkristall sowie das Grundprinzip des Verfahrens ist bei allen Apparaturen identisch (s. Abb. 27).

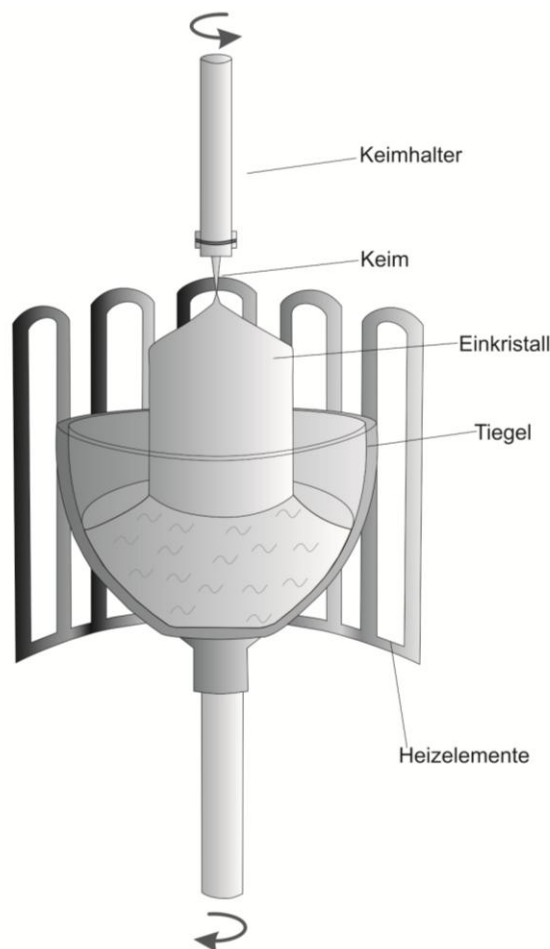


Abb. 27: Vereinfachte Darstellung der Czochralski-Methode.

In einem chemisch inerten Tiegel befindet sich die Ausgangssubstanz. Anschließend wird von

oben ein Impfkristall mit der Schmelze in Kontakt gebracht, sodass ein Einkristall am Keim gezüchtet werden kann. Dieser wird mit einer definierten Ziehgeschwindigkeit aus der Schmelze gezogen. In aller Regel rotieren dabei der Züchtungstiegel und der zu züchtende Kristall gegenläufig zueinander. Dies bewirkt einen Ausgleich möglicher Temperaturinhomogenitäten in der Schmelze, eine bessere Durchmischung an der Phasengrenze sowie den Zwang auf den Kristall, eine rotationssymmetrische Form auszubilden.

Die Realstruktur des gewählten Impfkristalls sollte nicht durch Einschlüsse oder Baufehler (z.B. Korngrenzen, Zwillinge) gestört sein. Diese Defekte können sich zum einen im zu züchtenden Kristall fortpflanzen und zum anderen zu einer mechanischen Instabilität des Materials führen. Für die Züchtung aus galliumreichen Lösungen wird ein Impfkristall verwendet, welcher aus einem Kristall stammt, der aus einer inkongruenten Schmelze gezüchtet wurde. Wird die Züchtungstemperatur des Impfkristalls erreicht, beginnt sich dieser langsam zu zersetzen. Im Vergleich zur Züchtung aus einer Schmelze läuft der Zersetzungsprozess bei der Lösungszüchtung sehr viel langsamer ab. Daher ist ein Keim auch dann noch stabil, wenn dessen Züchtungstemperatur weit überschritten wurde.

Das sogenannte „Ankeimen“ des zu züchtenden Kristalls an den Keim ist die größte Herausforderung eines jeden Züchtungsexperiments. Zunächst wird die im Tiegel befindliche Ausgangssubstanz aufgeschmolzen, woraufhin der an einem Keimhalter befestigte Impfkristall unter Rotation langsam an die Schmelze angenähert wird. Dadurch gleichen sich die Temperaturen in Keim und Schmelze langsam an, sodass der Keim beim Schmelzkontakt keinen thermischen Schock erfährt, was zu Störungen in der Kristallstruktur führen könnte. Die Rotation sorgt für eine möglichst vollständige, homogene Benetzung des Keims mit der Schmelze. Ist die Temperatur der Schmelze zu hoch, löst sich ein Teil des Keims auf und verliert damit den Kontakt zur Schmelze. Ist die Schmelztemperatur zu niedrig, erfolgt beim Kontakt mit der Schmelze ein laterales Kristallwachstum am Impfkristall und das auskristallisierte Material muss anschließend unter Temperaturerhöhung wieder rückgelöst werden. Findet weder Kristallisation noch Auflösung statt, hat sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt. Der Impfkristall wird daraufhin mit einer definierten Ziehgeschwindigkeit aus der Schmelze gezogen. Dadurch wird die ehemalige Phasengrenze zwischen der festen und flüssigen Phase in einen Bereich niedrigerer Temperatur verlagert, wodurch die Kristallisation einsetzt. Je nach Material variiert die mögliche Ziehgeschwindigkeit des Kristalls. Reine Elemente können mit bis zu 100 mm/h gezüchtet werden, wohingegen Mischkristallsysteme sehr geringe Ziehgeschwindigkeiten um 0,1 mm/h benötigen [61]. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist dabei abhängig von der Ziehgeschwindigkeit, welche im Idealfall der Wachstumsgeschwindigkeit entspricht. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist proportional zur Unterkühlung, welche jedoch für solche Systeme extrem gering ist. Daher folgt die Wachstumsfront der Position der Schmelzpunktisothermen [62]. Dies gilt auch für die Lösungszüchtung. Hier wird lediglich von der Liquidustemperatur T_L ausgegangen, anstatt von einem Schmelzpunkt T_m . Die Phasengrenze und die Position der Schmelzpunktisothermen befinden sich auf der Höhe $P_{S-L} = h_0$ über der Schmelzoberfläche (s. Abb. 28). Dadurch bildet sich ein Meniskus aus, dessen Form abhängig ist von dem Gleichgewicht zwischen Oberflächenspannung und Schwerkraft. Für die spätere Anwendung der Kristalle wird häufig ein konstanter Durchmesser angestrebt. Dieser ist abhängig von der Position der Schmelzpunktisothermen sowie der Form des Schmelzmeniskus.

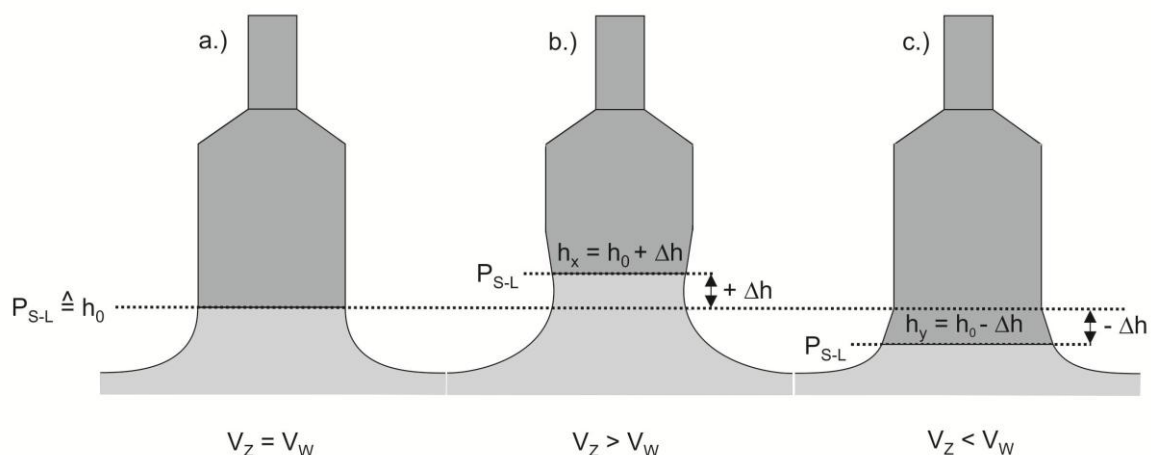


Abb. 28: Verschiedene Positionen der Phasengrenze und ihr Einfluss auf den Durchmesser des Kristalls während der Kristallzüchtung mit der Czocharski-Methode. P_{S-L} - Phasengrenze; V_Z - Ziehgeschwindigkeit; V_W - Wachstumsgeschwindigkeit.

Abb. 28 zeigt drei mögliche Positionen der Phasengrenze (P_{S-L}) über der Schmelzoberfläche und deren Einfluss auf den Kristalldurchmesser. Die Höhe der Phasengrenze kann bei Züchtungsexperimenten in der Regel durch die Heizleistung wie auch die Ziehgeschwindigkeit (V_Z) reguliert werden. Stimmt die Ziehgeschwindigkeit mit der Wachstumsgeschwindigkeit (V_W) überein (V_Z = V_W), befindet sich die Phasengrenze (fest / flüssig) auf der Höhe h₀ über der Schmelzoberfläche. Die Lage der Phasengrenze entspricht dabei der Position der Schmelzpunktsisothermen. Somit wächst der Kristall mit einem konstanten Durchmesser (s. Abb. 28a).

Bei Erhöhung der Heizleistung wird, bei konstanten Ziehgeschwindigkeiten, die Temperatur der Schmelze erhöht. Dadurch verschiebt sich die Schmelzpunktsisotherme um den Betrag +Δh auf eine Position h_x über der Schmelzoberfläche und führt zu einer Einschnürung des Meniskus und somit zu einer Abnahme des Kristalldurchmessers (s. Abb. 28b). Ist die Heizleistung zu niedrig, ändert sich die Lage der Schmelzpunktsisothermen über der Schmelzoberfläche um den Betrag -Δh auf die Position h_y. Durch das Absenken des Schmelzmeniskus wächst der Kristall an dieser Position mit einem breiteren Durchmesser (s. Abb. 28c). Während der Lösungszüchtung verändert sich die Zusammensetzung der Schmelze in Abhängigkeit von der Menge des bereits kristallisierten Materials, der Ziehgeschwindigkeit und dem Verlauf der Liquiduskurve im Phasendiagramm. Bei fortschreitender Experimentdauer reichert sich Gallium als Überschuskomponente vor der Phasengrenze an. Dies führt zu einer ständigen Veränderung der jeweiligen Liquidustemperatur T_L der „Restschmelze“, welche sich durch die Anreicherung der Überschuskomponente beständig erniedrigt. Um den Durchmesser des Kristalls dennoch konstant zu halten, muss diese Veränderung der Liquidustemperatur mit einem progressiven Temperaturprogramm ständig kompensiert werden. Daher erfolgte die Durchmesserregulierung bei den Experimenten dieser Arbeit ausschließlich über die Variation der Heizleistung. Ein weiterer Punkt sind die sehr geringen Wachstumsgeschwindigkeiten (0,24 - 2,4 mm / Tag) und die damit einhergehenden niedrigen Ziehgeschwindigkeiten (0,01 mm/h - 0,10 mm/h).

Während der Einkristallzüchtung mittels des Czocharski-Verfahrens kann das Wachstum des Kristalls durch ein Sichtfenster fortlaufend beobachtet werden. Dadurch ist es möglich,

während des Züchtungszeitraumes aktiv von außen einzugreifen, indem das Temperaturkorrekturprogramm verändert wird, um zum Beispiel den Durchmesser zu regulieren. Weitere Vorteile sind die Verwendung von inertem Tiegelmaterial sowie die Möglichkeit der Züchtung großer Einkristalle. Diese Vorteile unterscheiden die Czochralski-Methode von anderen Züchtungsverfahren (z.B. Bridgman-Methode) und führten dazu, dass das Verfahren eine der am häufigsten untersuchten und industriell angewandten Methoden in der Einkristallzüchtung ist.

5.2 Wärmeflüsse im Kristall

Während des Experiments treten im Kristall eine Reihe verschiedener Wärmeflüsse auf (s. Abb. 29), welche zusammen mit der Zieh- (V_Z) und Wachstumsgeschwindigkeit (V_{wa}) eine wichtige Rolle beim Wachstum des Kristalls spielen. Mit dem Entstehen des Kristalls und der Vergrößerung seiner freien Oberfläche stabilisiert sich der Kristallisationsprozess eigenständig. Daher ist am Anfang der Züchtung die Wärmeabstrahlung über die Kristalloberfläche noch ein verstärkender Faktor für die Durchmesserzunahme. Der Durchmesser vergrößert sich daher zunächst ohne Regelaufwand.

Folgende Wärmeflüsse treten während der Züchtungsexperimente mit der Czochralski-Methode auf:

- (1) Wärmeleitung über den Kristall, Keim und Keimhalter
- (2) Wärmeleitung über den Kristall, Wärmeübertragung an die Gasatmosphäre und Konvektion der Gasatmosphäre
- (3) Wärmestrahlung

Ein Teil der Wärmemenge der Schmelze (Q_1) wird über den Kristall (Q_2) und den Keimhalter (Q_3) abgeleitet. Parallel dazu geht ein Teil dieser Wärme in Form von Wärmestrahlung über die Kristalloberfläche in die umgebende Gasatmosphäre (Q_4) über [63].

Die latente Kristallisationswärme kann, aufgrund der sehr geringen Ziehgeschwindigkeiten, die in dieser Arbeit verwendet wurden, vernachlässigt werden und hat somit keinen Einfluss auf den Durchmesser des Kristalls.

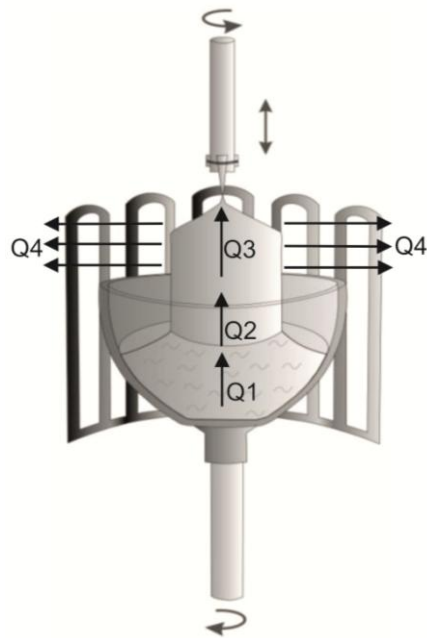


Abb. 29: Auftretende Wärmefflüsse während eines Züchtungsexperimentes mit der Czochralski-Methode. Q1: Schmelze-Kristall; Q2: innerhalb des Kristalls; Q3: Keimoberfläche-Umgebung; Q4: Kristalloberfläche-Umgebung.

Die Bedingungen für den Wärmetransport im Kristall ändern sich während des Experimentes fortlaufend und sind abhängig vom Material, der Umgebungstemperatur, der Schmelzkonvektion und der Länge des Kristalls.

Die in dieser Arbeit verwendeten Ga-reichen Schmelzen besitzen eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit. Daraus folgen sehr geringe Temperaturgradienten und eine sehr schwache Auftriebskonvektion in den Schmelzen. Daher findet fast nur Diffusion (und u.U. erzwungene Konvektion) an der Phasengrenze fest / flüssig statt.

5.3 Vorbereitung der Züchtungsexperimente

Für die einzelnen Züchtungsexperimente wurde die Ausgangszusammensetzung der galliumreichen Lösungen anhand des Phasendiagramms gewählt. Die Zusammensetzung des jeweiligen Ausgangsmaterials sowie dessen Gesamtmasse kann Tab. 1 entnommen werden.

Tab. 1: Ausgangszusammensetzung der einzelnen Synthesen und Orientierung der Impfkristalle.

Probenname	Phase	Einwaage [at%]	Gesamtmasse [g]	Orientierung Impfkristall
QX552	GaPd ₂	Ga _{38,6} Pd _{61,4}	42,86	[010]
QX554	GaPd:Pt	Ga _{55,0} Pd _{44,91} Pt _{0,09}	44,99	[111]
QX558	GaPd ₂	Ga _{39,5} Pd _{60,5}	42,31	[001]
QX571	GaPd ₂	Ga _{38,99} Pd _{61,1}	43,31	[010]
QX587	GaPd ₂	Ga _{39,1} Pd _{60,99}	42,82	[100]

Für die Ausgangssynthesen wurden zum einen Palladium-Bleche und zum anderen ein Palladium-Barren verwendet, welcher mit einer Drahtlängssäge passend zugeschnitten wurde. Für den Kristall QX554 wurde Palladium-Granulat verwendet. Das Palladium wurde vor dem

Ätzverfahren eingewogen. Für die Ausgangsschmelzen der Experimente wurde das Palladium mittels eines nasschemischen Ätzverfahrens „gereinigt“. Dadurch kann zum einen eine hohe Genauigkeit der Einwaage erzielt werden und zum anderen wird gewährleistet, dass Oxidschichten entfernt werden, welche sich durch das Lagern von Palladium an Luft auf dessen Oberfläche gebildet haben. Die einzelnen Teilschritte der Palladiumvorbereitung sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Tab. 2: Teilschritte des Ätzverfahrens von Palladium.

Element	Teilschritt 1	Teilschritt 2	Teilschritt 3	Teilschritt 4
Pd	2-3 min. ätzen in Königswasser (HCl konz. + HNO ₃ konz.; 1:3)	Reinigen in dest. H ₂ O (3x)	Reinigen in Aceton (3x)	Reinigen in Aceton (p.a.) im Ultraschallbad

Nach dem Ätzen sollte das Palladium eine matte, aufgeraute, hellgraue Oberfläche aufweisen. Unter Umständen muss das Ätzverfahren erneut durchgeführt werden, um dies zu erreichen. Im Anschluss an die Ätzprozedur wurde das Palladium erneut gewogen und anhand dessen der benötigte Gallium-Anteil berechnet. Der maximale Wägefehler betrug $\pm 0,05$ Gew. %. Das Gallium-Granulat wurde nach dem Einwiegen in einen Glaskohlenstofftiegel (SIGRADUR[®], G) gegeben, der in einen Rezipienten platziert wurde. Der Rezipient wurde mit Wasserstoff (H₂) gefüllt ($p \approx 800$ mbar) und anschließend mit einer Flamme erhitzt, was zu einem raschen Aufschmelzen des Galliums ($T_m(\text{Ga}) = 29,77$ °C [21]) führte. Beim Erhitzen auf $T \geq 500$ °C unter H₂-Atmosphäre werden oberflächliche Oxide (Ga₂O₃) des Galliums durch Reduktion entfernt. Anschließend wurde das Gallium in flüssigem Stickstoff abgekühlt, da ein Überführen von hochreinem Gallium in den festen Zustand bei Raumtemperaturen nicht möglich ist (s. Tab. 3).

Tab. 3: Verwendete Materialien für die Ausgangssynthesen der Kristalle.

Kristall	Element und Reinheit	Hersteller	Form	Durchmesser / Dicke d
QX552	Ga = 5N Pd = 3N	ChemPur zu Jeddelloh	Granulat	< 8 mm
			Blech	> 8 mm
QX554	Ga = 4N Pd = 3N5 Pt = 4N	ChemPur	Granulat	< 8 mm
		ChemPur	Granulat	1-8 mm
		ChemPur	Granulat	< 8 mm
QX558	Ga = 5N Pd = 3N	ChemPur zu Jeddelloh	Granulat	< 8 mm
			Blech	d = 1 mm
QX571	Ga = 6N Pd = 3N	ChemPur zu Jeddelloh	Granulat	< 8mm
			Blech	d = 1 mm
QX587	Ga = 6N Pd = 3N5	ChemPur Degussa	Granulat	< 8mm
			Barren	d = 6 mm

Beide Komponenten wurden anschließend mit einer Kieselglaspinzette in einen AlSint („Korund“)-Synthesetiegel (15 ml) gegeben. Die Synthese der Ausgangsschmelzen erfolgte in

einem Hochfrequenzgenerator (HF-Generator) *STS M230* unter Ar-Atmosphäre. Dafür wurde der AlSint-Synthesetiegel in einen Graphitsuszeptor gestellt, welcher auf einer Korundstange befestigt ist (s. Abb. 30). Anschließend wurde der HF-Generator evakuiert, bis ein Druck von $< 10^{-6}$ mbar erreicht wurde. Der Rezipient ist mit ca. 800 mbar Argon (5N) bei Raumtemperatur gefüllt worden. Bei maximaler Arbeitstemperatur von 1300°C stellte sich so ein Druck von 1000-1100 mbar im Rezipienten ein.

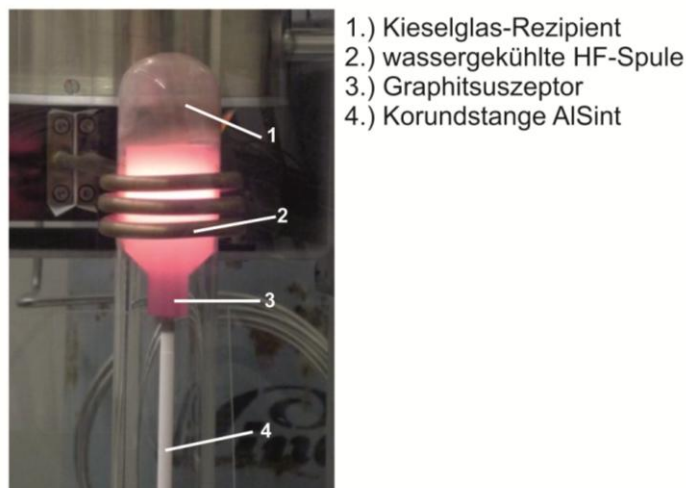


Abb. 30: Aufschmelzen einer Ausgangssynthese für die Züchtungsexperimente im HF-Generator.

Argon bildet während des Aufschmelzens einen Gegendruck zum Dampfdruck des Galliums. Über eine wassergekühlte Kupferspule wird ein Induktionsfeld erzeugt, welches einen Kurzschlussstrom im Graphitsuszeptor bewirkt. Zudem wird durch die Wirbelströme eine gute Durchmischung der Schmelze gewährleistet. Die Schmelze wird dabei in mehreren Stufen auf 100-200 K über die Liquidustemperatur der jeweiligen Phase erhitzt. Die Temperatur wird fortlaufend mittels eines optischen Pyrometers abgelesen.

Mit diesem Verfahren ist es möglich, Elemente mit hohem Schmelzpunkt wie z. B. Palladium ($T_m(\text{Pd}) = 1552\text{ °C}$ [28]) bei $T < T_m$ in die flüssige Phase zu überführen, bis die Schmelze vollständig homogenisiert ist. Ausgangssynthesen welche Palladiumgranulat oder -bleche enthielten, reagierten beim Lösen von Palladium in der galliumreichen Lösung sehr heftig miteinander, was sich in einem hellen Aufblitzen im Rezipienten und der Zerstörung der Synthesetiegel äußerte. Dies ist mit einer größeren spezifischen Oberfläche des Palladiumgranulats und der Palladiumbleche zu begründen, an der bei Kontakt mit dem flüssigen Gallium eine starke, exotherme Reaktion stattfinden kann. Bei den Synthesen in denen Palladium-Barren verwendet wurden, konnte dies nicht beobachtet werden. Nach dem Erstarren der Synthese wird diese in einen AlSint-Züchtungstiegel überführt und bis zu ihrem Einsatz im Züchtungsexperiment in einem evakuierten Exsikkator gelagert. Im Allgemeinen haben sich die Ausgangssynthesen aller drei Phasen während des Aufschmelzens im HF-Generator ähnlich verhalten, sodass das die einzelnen Phasen nicht weiter separat beschrieben werden.

5.4 Keimpräparation

Aus bereits gezüchteten Einkristallen der jeweiligen Phasen konnten die benötigten Impfkristalle für die Experimente gewonnen werden. Hierfür wurde ein Einkristall der benötigten Phase mittels Laue-Methode orientiert. Mit einer Drahtlängssäge (K.D. UNIPRESS, Wire Saw type WS-22; Wolframdraht, 50 μm) wurde eine ca. 1,5 -2 mm dicke Scheibe aus dem Kristall geschnitten. Diese wird erneut mit der Laue-Methode orientiert, um die später benötigte Wachstumsrichtung festzulegen. Mit der Drahtlängssäge werden in einem Öffnungswinkel von 10° ca. 12 mm lange Keile gesägt. Deren Breite beträgt an der Basis 2 mm. Die Keilform der Impfkristalle ist festgelegt durch die Form des Keimhalters. Die jeweiligen Keimkristalle werden nach dem Sägen mittels Schleifen individuell an den Keimhalter aus Korund (AlSint) angepasst. Anhaftende Verunreinigungen vom Sägen und Schleifen wurden vor dem Einbau in den Keimhalter mit mehreren Durchgängen in kochendem Aceton, Isopropanol und Ethanol entfernt. Der Keimhalter für die Experimente wird mehrfach verwendet. Daher wird dieser vor Einbau des Keimes in verdünnter Salpetersäure (HNO_3 , 1:10) geätzt und anschließend in destilliertem Wasser gewässert. Nach der Trocknung wird der Keimhalter ca. 12 h bei 1000°C ausgeheizt. Die Fixierung des Impfkristalls im Keimhalter erfolgt durch zwei Korundbacken, welche über einen Kanthaldraht miteinander verbunden werden (s. Abb. 31). Für die Konstruktion des Keimhalters war es wichtig, dass der metallische Keim ausschließlich mit Keramikteilen und nicht mit anderen metallischen Komponenten, wie z.B. den Kanthaldräht, in Berührung kommt, da viele mehrkomponentige metallische Systeme niedrigschmelzende Eutektika besitzen.

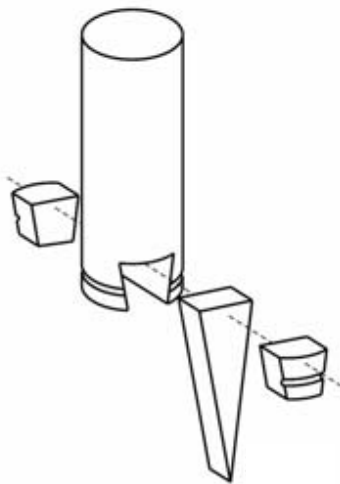


Abb. 31: Aufbauprinzip eines AlSint-Keimhalters (aus [63]).

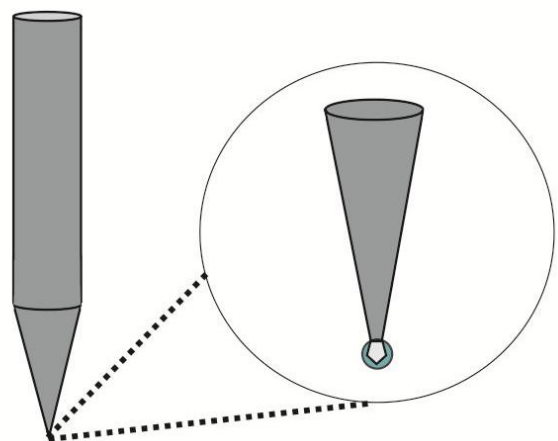


Abb. 32: Skizze einer Korundspitze mit vergrößertem Schmelztropfen.

Ist kein arteigener Impfkristall vorhanden, kann zum Ankeimen alternativ eine Korundspitze verwendet werden. Dabei wird der Prozess der spontanen Keimbildung ausgenutzt. Die Korundspitze wird mit der Schmelze in Kontakt gebracht und von dieser benetzt. Die Spitze wird aus der Schmelze gezogen, wobei ein Tropfen Schmelze anhaften bleibt (s. Abb. 32). Aufgrund des extrem geringen Tropfenvolumens ist es recht wahrscheinlich, dass durch

spontane Kristallisation ein Einkristall an der Spitze wächst. Idealerweise ist dies nur ein einzelner Kristall, der für die weitere Kristallisation als Impfkristall verwendet werden kann. Dafür wird dieser erneut mit der Schmelze in Kontakt gebracht und langsam nach oben gezogen. Im Regelfall wächst ein Kristall an der Korundspitze. Ist dies ein Einkristall, können für das nachfolgende Experiment Impfkristalle aus diesem gewonnen werden. Für die Züchtungsexperimente dieser Arbeit war die Verwendung einer Korundspitze nicht nötig, da auf arteigene Keime zurückgegriffen werden konnte.

5.5 Züchtungsapparatur

Für die Einkristallzüchtung der drei intermetallischen Verbindungen standen zwei Eigenbau-Züchtungsapparaturen (QJII (s. Abb. 33) und EKI (s. Abb. 34)) zur Verfügung.



Abb. 33: Züchtungsapparatur QJII.

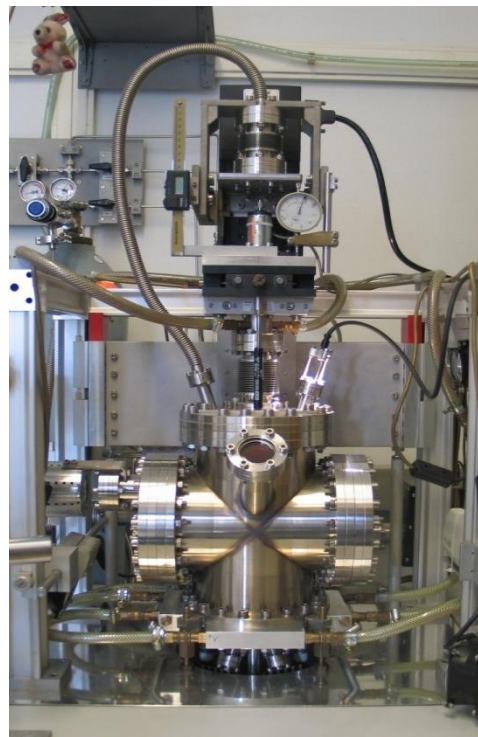


Abb. 34: Züchtungsapparatur EKI.

Die Bauteile und das allgemeine Prinzip sind jedoch identisch, sodass in dieser Arbeit nicht darauf eingegangen wird, welche Apparatur bei den jeweiligen Experimenten genutzt wurde. Zu Beginn dieser Arbeit unterschieden sich beide Apparaturen in der Art des Heizers. Aufgrund des Graphitheizers wird QJII vor allem bei Experimenten eingesetzt, bei denen hohe Züchtungstemperaturen (bis ca. 1300 °C) benötigt werden. EKI besitzt einen Kanthalheizer mit dem Temperaturen < 1100 °C erreicht werden können. Für das Züchtungsexperiment QX573 wurde für die benötigten Kristallrotationsraten ein neuer Motor eingebaut, um sehr hohe Rotationsgeschwindigkeiten zu ermöglichen.

Die Züchtungskammern sind vollständig metallgedichtet (Kupfer-Dichtungen) und werden mit Argon (Ar 5.0) gefüllt. Somit können die Schmelzen während der Experimente vor Oxidation geschützt werden. In Abb. 35 ist der Aufbau der Züchtungskammern dargestellt.

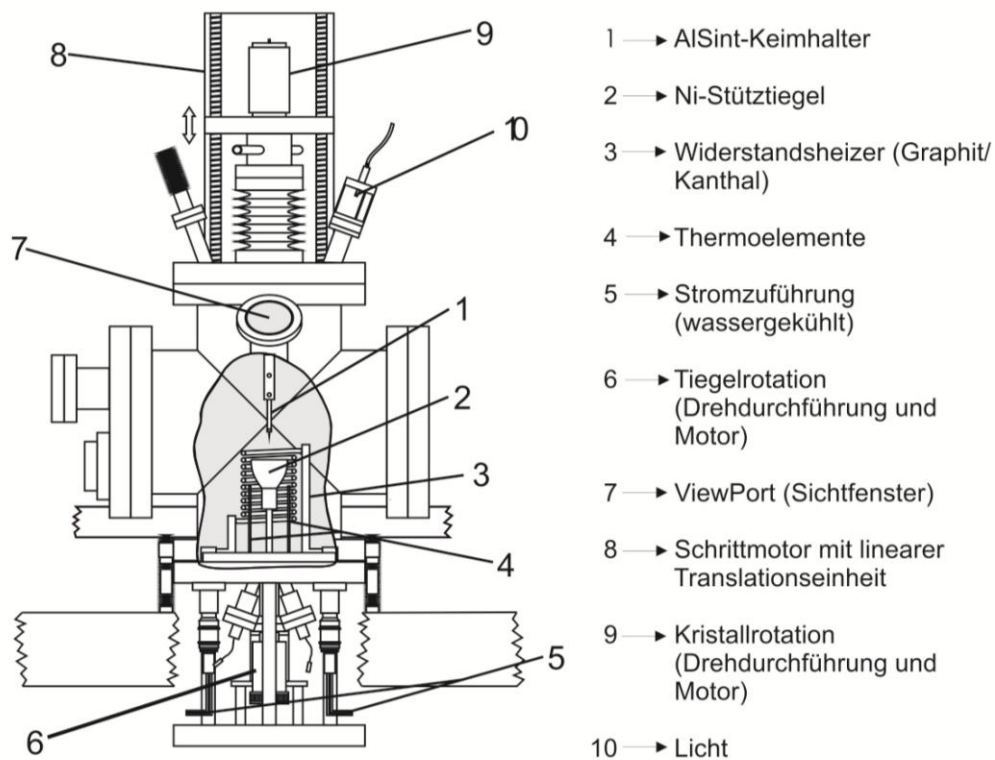


Abb. 35: Allgemeine Skizze des Aufbaus der Züchtungsapparaturen (nach: [64]).

Die Ausgangssubstanz befindet sich in einem 10 ml Korundtiegel (AlSint), welcher in einem Nickel-Stütztiegel (2) platziert wird. Je nach Apparatur wird die Ausgangssynthese mit einem Widerstandsheizter aus Graphit oder Kanthaldraht (3) aufgeheizt. Nahe dem Heizter befinden sich ein oder zwei Thermoelemente (4). Aufgrund ihrer Nähe zum Heizter und deren Position außerhalb des Züchtungstiegels, ist die exakte Temperatur der Schmelze während der Experimente nie genau bekannt. Die ermittelte Temperatur der Thermoelemente wird an einen Eurothermregler (EUROTHERM, 2704) bzw. Recorder übermittelt. Über den Eurothermregler wird während der Experimente der Temperaturverlauf geregelt. Oberhalb des Heizers sowie in konzentrischen Zylindern um ihn herum sind während der Züchtung Strahlungsbleche aus Molybdän angebracht, um die Wärmeverluste zu reduzieren [64]. Vor Beginn der Züchtung wird die Schmelze mittels der beschleunigten Tiegelrotation ACRT (*accelerated crucible rotation technique* [65]) homogenisiert. Der Keimkristall wird an einem Korundhalter (1) befestigt und an einer Ziehstange, welche von oben in die Züchtungskammer reicht, justiert. Mittels einer linearen Translationseinheit mit Schrittmotor (8) kann die Ziehstange nach oben und unten bewegt werden. Die niedrigen Ziehgeschwindigkeiten (bis 0.01 mm/h) können ebenfalls mit den Translationseinheiten erreicht werden. Durch ein Sichtfenster (ViewPort (7)) kann mit Hilfe eines Stereomikroskops der Zustand des Züchtungsvorgangs beobachtet werden [64]. Je nach Situation können die jeweiligen Parameter entsprechend verändert und angepasst werden. Die Kühlung der heizernahen Kupferdichtungen erfolgt über Kühlbacken, welche von außen auf Höhe des Heizers an die Züchtungskammer angelegt werden. Eine Verstärkung der Kühlung erfolgt durch Ventilatoren, die sich an den Seiten der Züchtungskammer befinden.

5.6 Allgemeiner Ablauf der Züchtungsexperimente

Da sich die Thermoelemente in den Züchtungsapparaturen nicht direkt in der Schmelze, sondern in der Nähe des Heizers befinden, erfolgt die Einstellung der Temperatur über den Eurothermregler mit dem sogenannten Setpoint. Dabei entspricht der Setpoint nicht der Temperatur in der Schmelze, sondern der Temperatur der Thermoelemente in der Nähe der Heizer. Somit spiegelt der Setpoint nicht die reelle Liquidustemperatur wider. Sämtliche Temperatureinstellungen werden daher über den Setpoint vorgenommen.

Zu Beginn der Züchtung muss die Liquidustemperatur sehr exakt ermittelt werden. Dies erfolgt durch Abkühlung der Schmelze unterhalb der Liquidustemperatur. Folglich kristallisieren kleine Nadeln oder Kristalle aus, welche durch eine schrittweise Temperaturerhöhung der Schmelze langsam zurückgelöst werden. Die Temperatur bei der sich die Nadeln aufgelöst haben, wird als Liquidustemperatur T_L betrachtet. Um sicherzugehen, dass alle Nadeln und Kristalle vollständig aufgelöst werden, wird um 30 - 50K überhitzt. Danach wird die ermittelte Liquidustemperatur eingestellt. Anschließend wird der Impfkristall mit der Schmelze langsam in Kontakt gebracht und von dieser benetzt. Es bildet sich ein Meniskus aus, dessen Höhe durch die Lage der Schmelzpunktisothermen bestimmt wird. Gleichzeitig ergibt sich daraus auch die Phasengrenze fest-flüssig (s. Abschnitt 5.1). Obwohl der Keim langsam an die Schmelze angenähert wird, ist der Keim relativ zur Schmelze betrachtet kälter. Dies bewirkt zum einen, dass Störungen im Keim nahe der Kontaktfläche zwischen der festen und der flüssigen Phase entstehen. Zum anderen erfolgt dadurch häufig polykristallines Wachstum. Um einer Ausbreitung der Störungen vom Keim in den wachsenden Kristall entgegenzuwirken und um das polykristalline Material rückzulösen, wird die ursprüngliche Kontaktfläche (fest / flüssig) zurückgelöst, nachdem sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Keim und Schmelze eingestellt hat. Zum Teil schwimmen kleine Oxidfetzen auf den galliumreichen Lösungen. Durch den angehobenen Schmelzmeniskus schwimmen die Oxide mit dem Gefälle zum Tiegelrand. Daher wird das Kristallwachstum nicht von den Oxidfetzen gestört. Findet Kristallisation am Impfkristall statt, kann dieser bei fortlaufendem Kristallwachstum aus der Schmelze gezogen werden. Da in ersten Züchtungsexperimenten der Phasen Ga_7Pd_3 und GaPd_2 Lösungsmiteleschlüsse in den Kristallen auftraten, variierten die Ziehgeschwindigkeiten in den Experimenten zwischen 0,15 mm/h - 0,01 mm/h und wurden z.T. über mehrere Schritte reduziert.

Zu Beginn der Experimente ist die Kristallisation am Impfkristall ein selbsterhaltender Prozess und überwiegend stabil. Für eine weitere Durchmesserzunahme wird der Setpoint um $\frac{\delta T}{\delta t} \leq 0,1 \text{ K/h}$ erniedrigt. Dies führt im Idealfall zur Ausbildung einer Schulter, welche den Durchmesser des Kristalls vergrößert. Der Übergang von der Schulter in den zylindrischen Teil mit konstanten Durchmesser ist bei höheren Züchtungstemperaturen ($> 1150 \text{ }^\circ\text{C}$) schwierig. Durch die hohen Temperaturen ist die Strahlung in der Züchtungskammer sehr hoch und die Sichtbedingungen durch den ViewPort sehr eingeschränkt. Während der Züchtung aus einer galliumreichen Lösung reichert sich Gallium als Überschuskomponente, in Abhängigkeit vom bereits auskristallisierten Material, vor der Phasengrenze an. Dadurch verändert sich die Liquidustemperatur mit Verlauf der Liquiduskurve (s. Abb. 6 Phasendiagramm). Mit einem progressiven Temperaturprogramm muss dieser Faktor kompensiert werden, da andernfalls der Durchmesser abnimmt und der Kristall den Kontakt zur Schmelze verlieren kann (s. Abschnitt 5.1). Eine korrekte Einschätzung des Durchmessers ist bei höheren Züchtungstemperaturen ($> 1150 \text{ }^\circ\text{C}$) häufig nicht möglich und das Temperatur-

korrekturprogramm kann nicht entsprechend an die veränderten Bedingungen angepasst werden. Daraus folgte oft eine Einengung des Durchmessers nach dem Schulterbereich. Je nach Phase betrug das Abkühlprogramm insgesamt 75 – 150 K. Zum Beenden der Experimente wurden die Kristalle mit einer Ziehgeschwindigkeit von 100 mm/h von der Schmelze getrennt und anschließend mit 100 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

6 ERGEBNISSE

6.1 Ga₇Pd₃

Für die Phase Ga₇Pd₃ wurden im Rahmen der Masterarbeiten von KIESE [32] und HANFSTAENGL [66] Kristallzüchtungsexperimente durchgeführt. Das folgende Kapitel beschreibt den aktuellen Kenntnisstand.

Wie bereits in Abschnitt 3.4 beschrieben, kann Ga₇Pd₃ nur aus einer nicht-stöchiometrischen, galliumreichen Schmelze, unterhalb der peritektischen Temperatur von 460 °C [27] gezüchtet werden (s. Abb. 36). Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit der Schmelze (s. Abschnitt 5.2) findet keine nennenswerte Konvektion in der Schmelze statt. An der Phasengrenze erfolgt der Materialtransport daher nur durch die Diffusion, welcher ein sehr langsamer Prozess ist. Der Abtransport überschüssigen Galliums wird dadurch erschwert und begünstigt die Ausbildung galliumreicher Einschlüsse im Kristall.

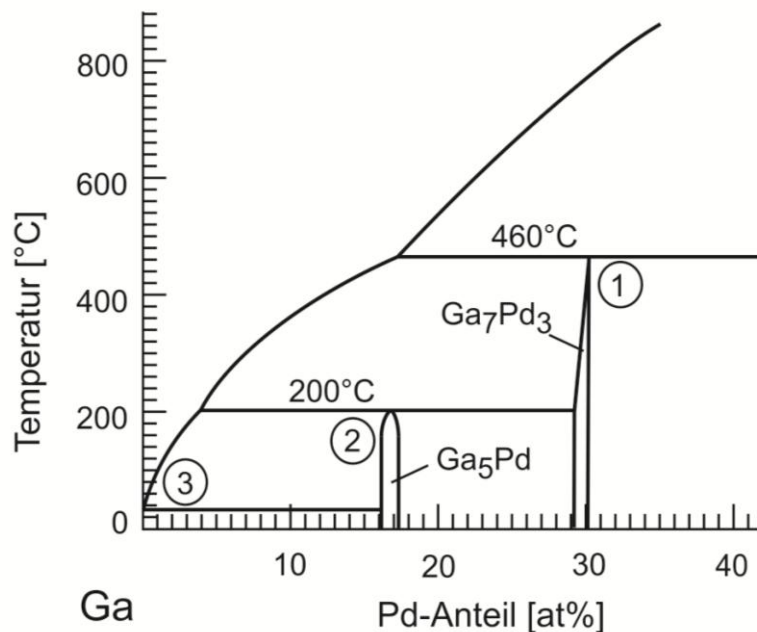
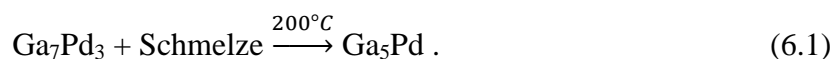


Abb. 36: Ausschnitt aus dem Ga-Pd-Phasendiagramm [27] mit gekennzeichnetem Kristallisationspfad (1-3) der Einschlussbildung in Ga₇Pd₃ während des Abkühlvorgangs. Weitere Erläuterungen folgen im Text.

Während der Einschlussbildung wird ein Tropfen der aktuellen Schmelzzusammensetzung im Kristall eingefangen. Die Reihenfolge (Kristallisationspfad) der kristallisierenden Phasen, während dieser Tropfen (eingebettet in einer Ga₇Pd₃-Matrix) abgekühlt wird, kann dem Phasendiagramm entnommen werden (s. Abb. 36). Im Temperaturbereich zwischen 460 °C und 200 °C findet phasenreines Wachstum von Ga₇Pd₃ statt (s. Abb. 36, 1). Nachdem das Peritektikum bei 200 °C erreicht ist (s. Abb. 36, 2), erfolgt die peritektische Reaktion:



Zwischen der Ga₇Pd₃-Hohlform und der Restschmelze kristallisiert zunächst nur ein dünner Saum Ga₅Pd aus. Bei weiterer Abkühlung erfolgt eine weitere Kristallisation von Ga₅Pd. Bei einer Abkühlung bis auf Raumtemperatur wird ein Eutektikum bei ca. 30 °C erreicht (s. Abb. 36, 3), welches praktisch mit dem Existenzgebiet von reinem Gallium zusammenfällt.

An diesem Punkt liegt elementares Gallium vor, was in den Einschlüssen auskristallisieren kann, oft aber flüssig bleibt. Der Kristallisationspfad der Einschlüsse ist an diesem Punkt beendet (s. Abb. 37).

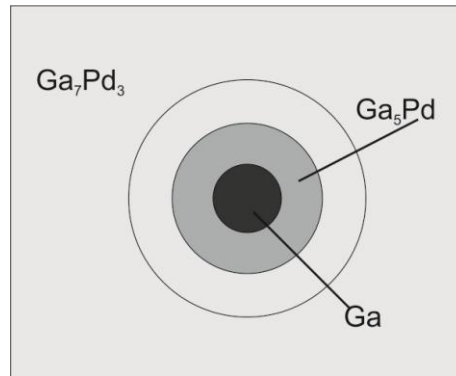


Abb. 37: Kristallisationspfad in einem Einschluss in einer Ga_7Pd_3 -Matrix.

6.1.1 Erste Züchtungsexperimente von Ga_7Pd_3

KIESE züchtete während ihrer Masterarbeit im Jahr 2010 die ersten drei Ga_7Pd_3 -Einkristalle [32]. Die Zusammensetzung der Ausgangsschmelzen sowie die wichtigsten Züchtungsparameter sind in Tab. 4 zusammengefasst.

Tab. 4: Zusammenfassung der Züchtungsparameter der Ga_7Pd_3 -Kristalle von KIESE [32], [66].

Probenname	Einwaage [at%]	Keimorientierung	Ziehgeschwindigkeit
QX533	$\text{Ga}_{85}\text{Pd}_{15}$	[100] GaPd	0,10-0,05 mm/h
QX535	$\text{Ga}_{85}\text{Pd}_{15}$	[100]	0,025 mm/h
QX538	$\text{Ga}_{87}\text{Pd}_{13}$	[100] ¹	0,0108 mm/h

1.) QX533

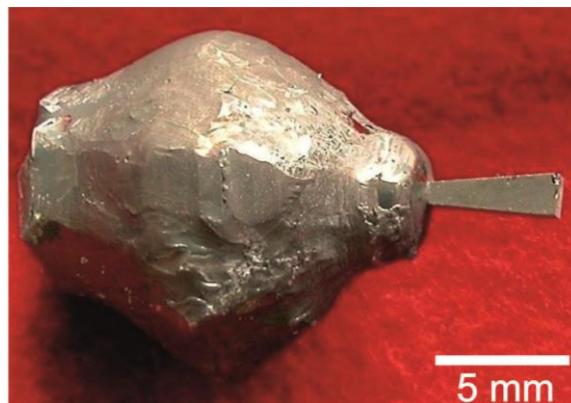


Abb. 38: Erster Ga_7Pd_3 -Kristall von Kiese [32].

¹ = HANFSTAENGL [66] korrigierte die Keimorientierung von QX538 von [110] auf [100].

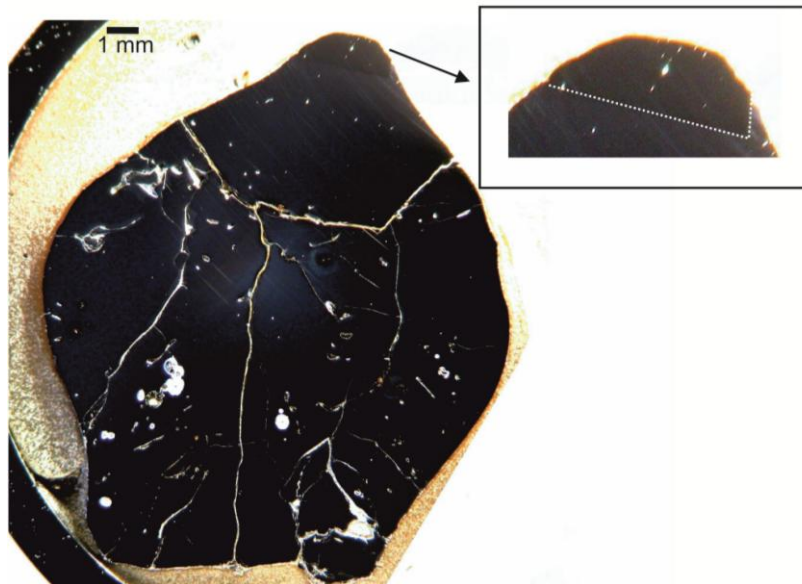


Abb. 39: Axialer, polierter Schnitt von QX533 mit zahlreichen Einschlüssen und Rissen. In der Vergrößerung des ersten Bereichs des Kristalls ist die Phasengrenze (gestrichelte Linie) zwischen GaPd und Ga_7Pd_3 zu erkennen (nach [32]).

Für den ersten Ga_7Pd_3 -Kristall (s. Abb. 38) stand kein arteigener Keim zur Verfügung. Daher wurde ein GaPd-Keim verwendet. Nach dem Ankeimen kristallisierte kurzzeitig die Phase GaPd aus, bevor die Kristallisation von Ga_7Pd_3 einsetzte. Der Phasenübergang ist in Abb. 39 gekennzeichnet. Die Tatsache, dass die Kristallisation zunächst mit der Phase GaPd beginnt, ist ein Hinweis auf einen zu hohen Pd-Gehalt der Ausgangsschmelze.

Der axiale Schnitt des Kristalls in Abb. 39 zeigt, dass sich eine Vielzahl von großen ($> 1 \text{ mm}$) Einschlüssen und Rissen im gesamten Kristall befinden. Die Ergebnisse der Charakterisierung des Kristalls und der Einschlüsse mittels Röntgendiffraktometrie, Elektronenstrahlmikrosonde und Differenzthermoanalyse können KIESES Masterarbeit entnommen werden [32].

2.) QX535



Abb. 40: Zweiter Ga₇Pd₃-Kristall von KIESE [32].

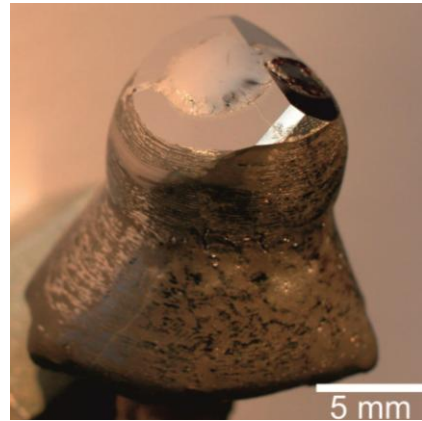


Abb. 41: Unterseite von QX535 mit ausgeprägten Facetten.

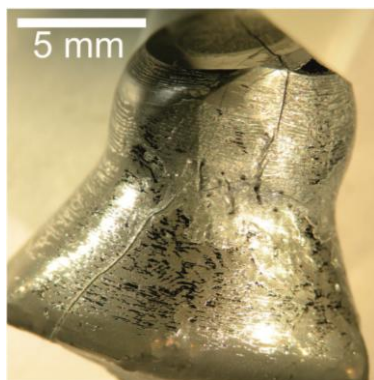


Abb. 42: Rissbildung im Kristall nach drei Tagen Aufbewahrung im Exsikkator.

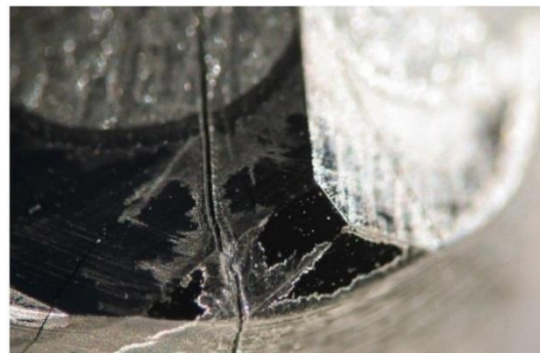


Abb. 43: Vergrößerung eines Risses an der Kristall-Unterseite.

Der zweite Ga₇Pd₃-Kristall wurde von KIESE an einem arteigenen Keim gezüchtet, der aus QX533 präpariert wurde. Aufgrund der zahlreichen Einschlüsse im ersten Kristall, wurde der zweite Kristall mit einer niedrigeren Ziehgeschwindigkeit (s. Tab. 4) gezüchtet, um den Materialtransport an der Phasengrenze zu unterstützen und somit Einschlüsse zu vermeiden. Der Kristall besitzt an der Unterseite wohl ausgebildete Facetten, die von KIESE indiziert wurden (s. Abb. 41). Nach drei Tagen Aufbewahrung im Exsikkator bildeten sich große Risse im Kristall aus (s. Abb. 42 und 43). Diese sind mit der internen „Sprengkraft“ der Einschlüsse in Ga₇Pd₃ zu erklären.

Ga₇Pd₃ besitzt eine berechnete Dichte von $\rho_{\text{calc}} = 8,11 \text{ g/cm}^3$, Ga₅Pd eine Dichte von $\rho_{\text{calc}} = 7,30 \text{ g/cm}^3$ und Gallium eine Dichte von $\rho_{\text{calc}} = 5,91 \text{ g/cm}^3$. Die -teilweise-Umwandlung von Ga₇Pd₃ in Ga₅Pd aufgrund der peritektischen Reaktion (s. Gleichung 6.1) ist mit einer Volumenzunahme von 11% zwischen Ga₇Pd₃ und Ga₅Pd verbunden, wodurch sich große Risse im Kristall bilden. Diese Reaktion ist vermutlich auch bei Raumtemperatur im Exsikkator möglich, da das flüssige Gallium weiterhin eine Reaktion von Ga₇Pd₃ zu GaPd₅ ermöglicht.

Das Züchtungsexperiment zeigt, dass trotz der niedrigen Ziehgeschwindigkeit von 0,025 mm/h die Einschlussbildung im Kristall nicht verhindert werden kann. Die Auswertung der Analyseergebnisse sind der Arbeit von KIESE zu entnehmen [32].

3.) QX538



Abb. 44: KIESES dritter Ga_7Pd_3 -Kristall.

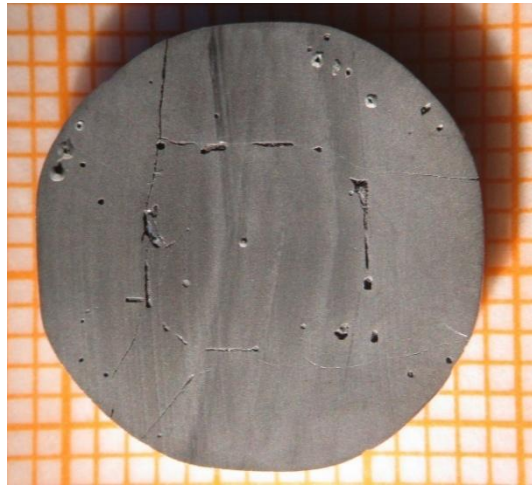


Abb. 45: (100)-Scheibe aus QX538 senkrecht zur Wachstumsrichtung. Die Vertiefungen in der Scheibe markieren die ehemalige Position der galliumreichen Einschlüsse.

KIESES dritter Ga_7Pd_3 -Kristall (s. Abb. 44) wurde in $[100]$ -Richtung gezüchtet [66]. Die Ziehgeschwindigkeit bei diesem Experiment wurde auf $0,0108 \text{ mm/h}$ reduziert. Dadurch betrug die reine Züchtungsdauer des Kristalls 43 Tage.

Auf dem Querschnitt in Abb. 45 sind viele Vertiefungen zu sehen, welche in einer quadratischen Anordnung im Kristall vorliegen. Diese Vertiefungen markieren die ehemalige Position der Einschlüsse. Während des Sägevorgangs haben sich aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von Gallium ($29,77^\circ\text{C}$ [21]) die Ga-Einschlüsse verflüssigt. Während der anschließenden Reinigung der Scheibe sind die Ga-Tropfen verloren gegangen [67]. Die Einschlussbildung konnte demnach auch in diesem Experiment nicht verhindert werden. Eine weitere Reduzierung der Ziehgeschwindigkeit ist technisch nicht sinnvoll umsetzbar, da bei zu geringen Ziehraten eine diskontinuierliche Translationsbewegung des Schrittmotors das Experiment negativ beeinflussen würde. Eine alternative Möglichkeit, den Materialtransport in der Schmelze zu erhöhen, und um damit die Einschlussbildung zu minimieren, besteht in einer Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit des Kristalls während des Züchtungs-experiments. Darauf wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

6.1.2 Das Prinzip der rotierenden Scheibe

Eine Möglichkeit konstitutionelle Unterkühlung und die daraus resultierende Einschlussbildung zu vermeiden, ist die Erhöhung der Kristallrotationsrate. Dadurch wird die erzwungene Konvektion durch die gegenläufige Rotation von Kristall und Tiegel verstärkt und die Dicke der Diffusionsgrenzschicht δ verringert. Dies führt zu einem verbesserten Materialtransport an der Phasengrenze, sodass das überschüssige Gallium effektiver von der Wachstumsfront abtransportiert werden kann. Die Erhöhung der Kristallrotationsrate auf ein Vielfaches der üblichen Geschwindigkeit ist bei Anwendung des Czochralski-Verfahrens unüblich. Die Parameter, welche das Strömungsmuster einer Schmelze beeinflussen sind bei HANFSTAENGL [66] aufgeführt.

Allgemein können die Strömungsverhältnisse in der Schmelze, die während des Züchtungsexperimentes mit der Czochralski-Methode auftreten, mit dem Modell der rotierenden Scheibe [68] beschrieben werden. Erste Ansätze wurden bereits 1921 von VON KARMAN [69] geliefert. COCHRAN [70] formulierte als Erster die vollständige mathematische Beschreibung des Strömungsfeldes einer rotierenden Scheibe, also der Wachstumsfront. Die von ihm erstellte NAVIER-STOKES-Gleichung gilt für das Modell einer Scheibe, welche mit einer bestimmten Rotationsrate ω auf einer ausgedehnten Flüssigkeit rotiert [71]. Diesen Zusammenhang bezogen BURTON et al. [50] auf die Czochralski-Anordnung. Die Kristallisationsfront wird dabei als rotierende, glatte Oberfläche angenommen. Über die Umstellung der daraus gewonnenen konvektiven Diffusionsgleichung kann der effektive Verteilungskoeffizient, k_{eff} , berechnet werden (s. Gleichung 4.25). Unter dem wachsenden Kristall werden in der flüssigen Phase Konvektionsströme erzeugt, die in der Schmelze einen Sog verursachen. Dieser Sog verursacht einen achsennahen Massenzustrom zur Phasengrenze, der tangential nach außen getrieben wird. In der δ -Schicht, die sich an der Phasengrenze (fest / flüssig) ausbildet (s. Abschnitt 4.5.1), wird durch die Konvektionsvorgänge der Konzentrationsgradient erhöht, wodurch sich die δ -Schicht ausdünn und der Materialtransport verbessert wird. Durch die erzwungene Konvektion wird die Schmelze somit effektiver durchmischt und das Risiko möglicher Einschlüsse im wachsenden Kristall durch Einschränkung des Bereichs der konstitutionellen Unterkühlung reduziert. Unter diesen Voraussetzungen wird die δ -Schicht auch als Ekman-Schicht ξ bezeichnet [68].

Die Dicke der Ekman-Schicht ist definiert durch:

$$\xi \sim (\vartheta/\omega)^{\frac{1}{2}} \quad (6.2)$$

mit ϑ der kinematischen Viskosität und der Rotationsrate ω .

In Abb. 46 sind das Geschwindigkeitsprofil eines rotierenden Kristalls und die an der Phasengrenze befindliche Ekman-Schicht dargestellt. Die zur Kristalloberfläche senkrechte Komponente u_z der Fließgeschwindigkeit ist über die gesamte Oberfläche der rotierenden Scheibe gleich und besitzt denselben Abstand zur Phasengrenze [68].

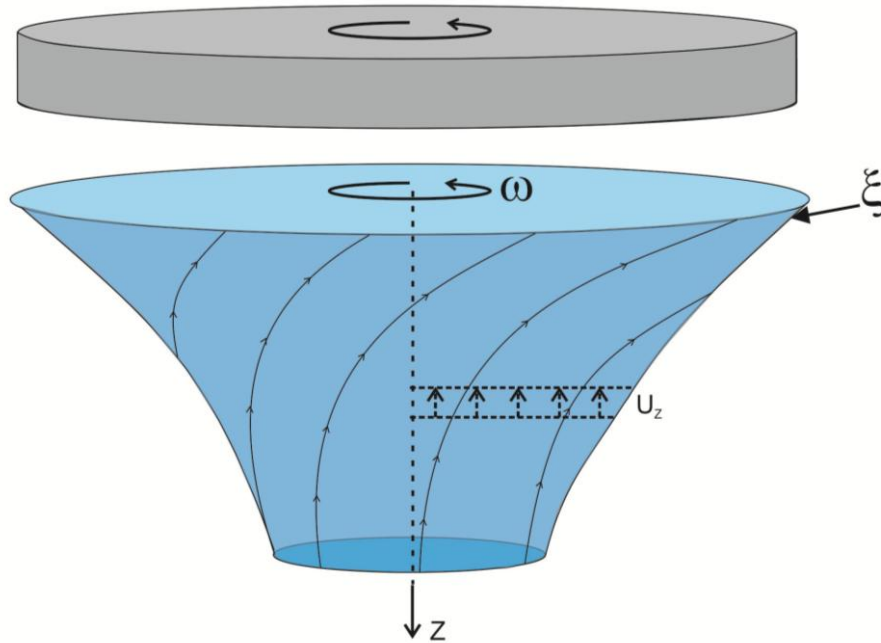


Abb. 46: Strömungsprofil einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit in direkter Nachbarschaft zu einer rotierenden Scheibe, verändert nach HURLE et al. [68].

Nach HURLE [68] bedeutet dies, dass der Materialtransport an der Kristalloberfläche in einer gleichmäßigen Verteilung verläuft. Entscheidend für die Ausdünnung der Ekman-Schicht sind die verwendeten Rotationsraten des Kristalls, wie auch die Form des Züchtungstiegels oder der Durchmesser des Kristalls. Diese Faktoren beeinflussen sehr stark die entstehenden Konvektionsmuster [66].

6.1.3 Erste Modellexperimente zur Ermittlung des Einflusses der Kristallrotationsrate auf die Phasengrenze

Aufgrund niedriger Züchtungstemperaturen von etwa $\approx 460\text{ °C}$ bei der Phase Ga_7Pd_3 ist der Materialtransport an der Wachstumsfront in Folge des erniedrigten Diffusionskoeffizienten sehr schlecht. Wegen der galliumhaltigen Schmelze reichert sich im Verlauf des Experiments Gallium vor der Phasengrenze an. Da das Gallium nicht ausreichend von der Phasengrenze abtransportiert werden kann, führt dies aufgrund konstitutioneller Unterkühlung zur Ausbildung galliumreicher Einschlüsse im Kristall. Trotz des Einsatzes einer sehr geringen Ziehgeschwindigkeit von $10,8\text{ }\mu\text{m/h}$ ist es KIESE [32] nicht gelungen, einschlussfreie Ga_7Pd_3 -Kristalle zu züchten.

In anschließenden Arbeiten von HANFSTAENGL [66] und ESCHENBACHER [72] sollte daher anhand von Modellexperimenten versucht werden, den Einfluss verschiedener Rotationsgeschwindigkeiten des Kristalls auf die Ekman-Schicht während der Züchtungsexperimente mit dem Czochralski-Verfahren zu ermitteln. Üblicherweise werden während der Experi-

mente zur Züchtung der anderen Ga-Pd-Phasen Kristallrotationsraten zwischen 10-30 rpm eingesetzt.

Ziel ist es, mit diesen Untersuchungsergebnissen die Einschlussbildung in den Ga_7Pd_3 -Kristallen unter Einsatz einer bestimmten Kristallrotationsrate zu reduzieren bzw. zu vermeiden. In weitgehender Analogie von Kristallwachstum und -auflösung wurde die Auflösungsgeschwindigkeit farbiger Kristalle (Kupfervitriol ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)) mit einem Simultanspektrometer (*SPEKOL* 1100, Fa. Zeiss) gemessen unter der Annahme, dass die Auflösungsgeschwindigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels Wasser dominiert wird. Die zu messende Trübung des Lösungsmittels korreliert mit der Strömungsgeschwindigkeit (erzwungene Konvektion). Diese soll auf die Strömung in galliumreichen Schmelzen im Czochralski-Experiment übertragen werden. Im Gegensatz zu HANFSTAENGL verwendete ESCHENBACHER gleich orientierte Kupfervitriol-Scheiben für seine Versuche [72]. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 47 schematisch dargestellt.

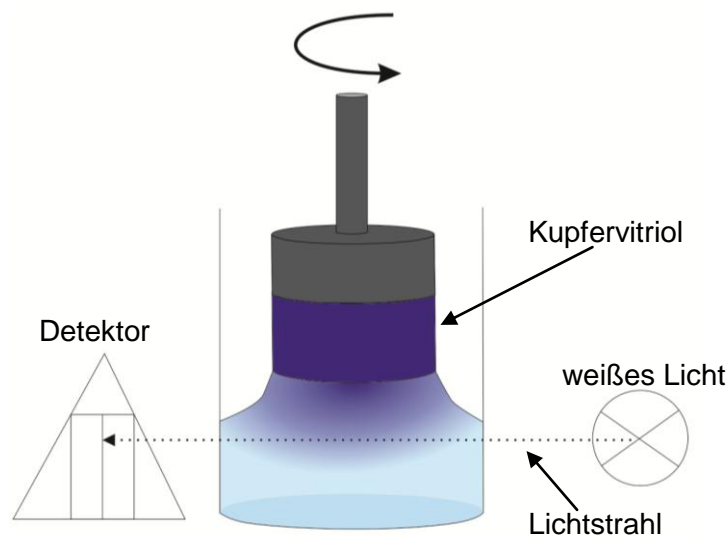


Abb. 47: Schematischer Aufbau der Rotations-Modellexperimente.

HANFSTAENGL präparierte die Kupfervitriol-Kristalle auf Probenhalter und löste die Kristalle in destillierten Wasser mit drei verschiedenen Rotationsraten, 140 rpm, 250 rpm und 440 rpm, auf. Laut der Berechnungen von HANFSTAENGL [66] besitzt Wasser die gleiche dynamische Viskosität wie eine Ga-Pd-Schmelze bei $\approx 470^\circ\text{C}$.

Die Auflösung der Kupfervitriolkristalle wurde mit einem Simultanspektrometer (*SPEKOL* 1100, Fa. Zeiss) bei 795 nm gemessen. Dabei wird weißes Licht durch die Lösung gestrahlt. Mit zunehmender Menge an gelöstem Kupfervitriol in der Lösung, wird deren Intensität, dem Lambert-Beerschen Gesetz folgend, zunehmend geschwächt. In Korrelation mit der vergangenen Zeit kann so die Auflösungsgeschwindigkeit der Kupfervitriolkristalle bestimmt werden. Die genaue Funktionsweise des Spektrometers ist der Arbeit von ESCHENBACHER zu entnehmen [72].

Ausgehend von den Ergebnissen seiner Modellexperimente [66] wählte HANFSTAENGL für das nächste Züchtungsexperiment eine schrittweise Erhöhung der Kristallrotationsrate auf 250 rpm bei einer Ziehgeschwindigkeit von $25\ \mu\text{m/h}$. Die Dicke der Ekman-Schicht wurde dadurch um ca. 81 % gegenüber einer Rotationsrate von 9 rpm reduziert (s. Tab. 6).

4.) QX573

Tab. 5: Zusammenfassung der Züchtungsparameter von QX573 [66].

Probennummer	Zusammensetzung der Ausgangsschmelze [at%]	Keimorientierung	Ziehgeschwindigkeit
QX573	Ga ₈₇ Pd ₁₃	[100]	0,25 mm/h



Abb. 48: Ga₇Pd₃-Kristall gezüchtet von HANFSTAENGL [66].

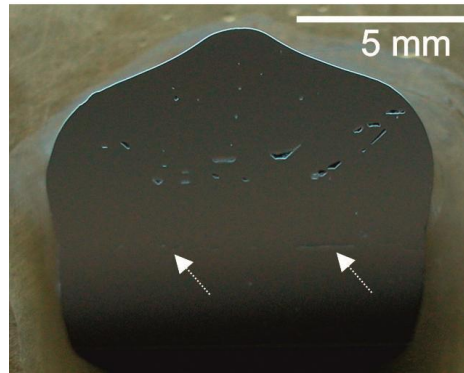


Abb. 49: Axialer, polierter Schnitt von QX573. Die Pfeile markieren die Position der Einschlüsse im unteren Bereich des Kristalls.

Wie in Abb. 48 zu sehen ist, wurde für QX573 ein größerer Keimkristall als üblich verwendet (s. Abschnitt 5.4). Dies ist notwendig, da der Impfkristall bei erhöhten Kristallrotationsraten viel größeren Fliehkräften standhalten muss. Die mechanische Stabilität des Keims wird somit verbessert.

Bei der anschließenden Charakterisierung des Kristalls zeigte sich, dass sich überwiegend im ersten Drittel des Kristalls Einschlüsse befinden (s. Abb. 49). Die Kristallrotationsrate wurde im Experiment stufenweise von 200 rpm auf 250 rpm erhöht. Erst nach 1,8 mm Wachstumslänge wurde eine Kristallrotationsrate von 250 rpm erreicht. Die Einschlüsse im oberen Bereich des Kristalls befinden sich genau in diesen Abschnitt, sodass die Drehzahl hier vermutlich noch nicht ausreichte, um die Einschlüsse zu verhindern. Eine weitere Rolle könnte der Durchmesser des Kristalls spielen. Zu Beginn des Experiments, bis hin zur Schulter des Kristalls, hatte dieser einen geringeren Durchmesser als der anschließende Bereich. Dadurch ist der Einfluss der Hydrodynamik an der Phasengrenze geringer, da hier die Sogwirkung nicht stark genug ausgeprägt ist. Die Konvektionsvorgänge reichen nicht aus, um den Materialtransport an der Phasengrenze zu verbessern, sodass es zu Einschlüssen im Kristall kommt. Dies ist in QX573 zu beobachten. Mit der Zunahme des Kristallradius nimmt der Einfluss der Hydrodynamik zu und durch die erzeugten Konvektionsströmungen wird der Materialtransport verbessert. In diesem Bereich des Kristalls sind keine Einschlüsse zu beobachten. Die in Abb. 49 markierten Einschlüsse erklärt HANFSTAENGL mit dem Ausfall des Schrittmotors über 20 h am 13. Züchtungstag.

Die Anzahl der Einschlüsse im Kristall ist dennoch wesentlich geringer als bei vorangegangenen Experimenten. Die Auswertung des Züchtungsexperimentes ist HANFSTAENGLs Masterarbeit [66] zu entnehmen.

Aufbauend auf den ersten Ergebnissen von HANFSTAENGL führte ESCHENBACHER [72] weitere Modellexperimente mit einem modifizierten Versuchsaufbau durch. Er löste ebenso Kupfervitriol-Kristalle bei unterschiedlichen Rotationsraten in destilliertem Wasser auf. Mittels des

Simultanspektrometers untersuchte ESCHENBACHER die Veränderung der Transmission bei 700 nm, während des Auflöses der Modellkristalle bei unterschiedlichen Rotationsraten. Im Gegensatz zu HANFSTAENGL verwendete ESCHENBACHER gleich orientierte Kupfervitriol-Scheiben für seine Versuche [72].

Aufgrund der ähnlichen Viskosität von Wasser und einer Ga-Pd-Schmelze nahm er eine Viskosität von $\eta = 1 \text{ [m}^2/\text{s}]$ für alle Versuche an. Somit sind nur die Rotationsraten entscheidend für die Ausdünnung der Ekman-Schicht.

Tab. 6: Ausdünnungsfaktor der Ekman-Schicht δ in Abhängigkeit der Kristallrotationsrate (rpm) verändert nach [72].

Drehzahl ω (rpm)	Ausdünnungsfaktor der Ekman-Schicht ($\sqrt{1/\omega_n}/(\sqrt{1/\omega_1})$ in %)
100	70
225	80
250	81
300	83
330	83,5
350	84
400	85
441	85,7
625	88
1024	91

Als Bezugsgröße für die Dicke der Ekman-Schicht legte ESCHENBACHER eine Rotationsgeschwindigkeit von 9 rpm fest und berechnete daraus den Ausdünnungsfaktor der Ekman-Schicht bei höheren Rotationsraten.

In Tab. 6 sind die Berechnungen modifiziert und ergänzend (dicke Schrift) dargestellt [72]. Es ist zu erkennen, dass bereits bei geringer Erhöhung der Rotationsrate eine deutliche Ausdünnung der Ekman-Schicht stattfindet. ESCHENBACHERS Ergebnisse zeigen, dass der Auflösungsprozess eines Kristalls erheblich von der Rotationsrate abhängt (s. Abb. 50). Dies lässt sich umgekehrt auch auf die Vorgänge an der Phasengrenze während des Kristallwachstums beziehen. Werden durch eine bestimmte Drehzahl laminare Strömungen in der Schmelze erzeugt, erfolgt eine Ausdünnung der Ekman-Schicht durch die erzwungenen Konvektionen. Wird diese Rotationsrate überschritten, werden turbulente Konvektionsströme erzeugt und das Modell der rotierenden Scheibe ist nicht mehr aussagekräftig [72]. Die Ergebnisse der Arbeit von ESCHENBACHER belegen dies, wie in Abb. 50 zu sehen ist. Bei geringen Rotationsraten ($< 225 \text{ rpm}$) sind anisotrope Ätzstrukturen auf der Oberfläche zu erkennen, die für einen geringen Einfluss der Rotationsrate sprechen. Erst bei 225 rpm ist eine glatte Oberfläche vorhanden, was für eine konstante, laminare Strömung spricht [72].

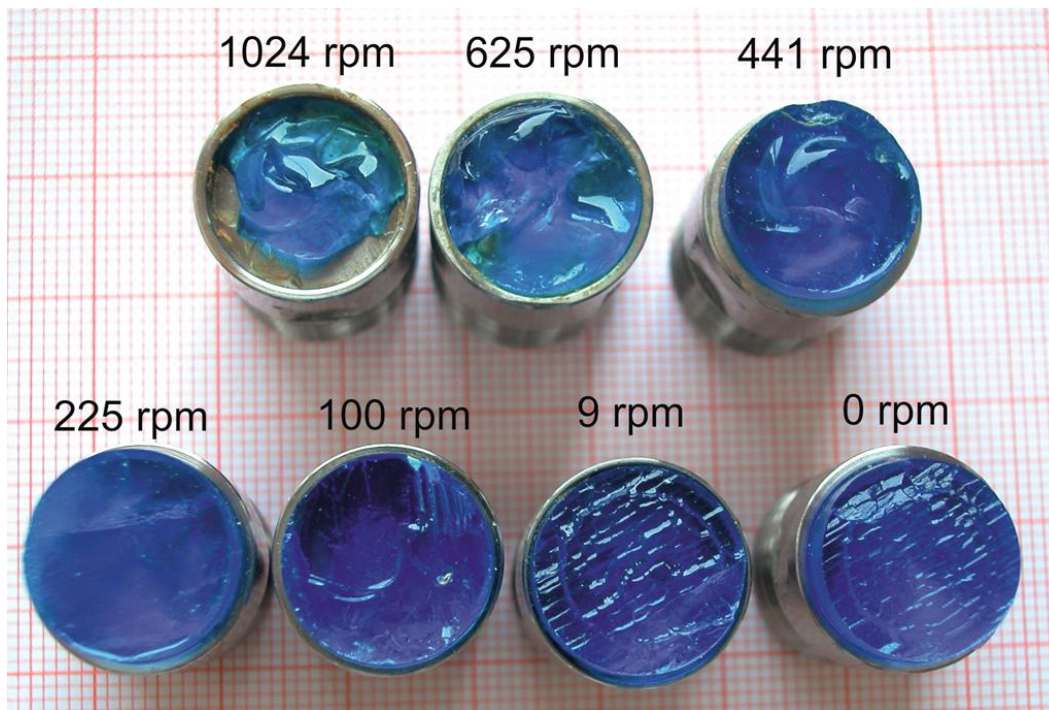


Abb. 50: Auflösungsstrukturen auf Kristalloberflächen gleicher Orientierung nach Ausführung der Experimente aus [71].

ESCHENBACHERS Ergebnisse lassen sich sehr gut mit dem Züchtungsexperiment von HANFSTAENGL korrelieren, bei dem erstmalig weniger Einschlüsse im Kristall zu beobachten waren. Ausgehend von den Modellexperimenten und den Beobachtungen während des letzten Züchtungsexperimentes kann die Aussage getroffen werden, dass Kristallrotationsraten ab ca. 250 rpm die Einschlussbildung im Kristall verhindern können.

Da bei HANFSTAENGL im ersten Drittel (bei Kristallrotationsraten < 250 rpm) noch große Einschlüsse im Kristall auftraten, sollte die Kristallrotationsrate zu Beginn des Experiments mindestens 250 rpm betragen. Im Verlauf des Experimentes kann diese schrittweise auf bis zu 400 rpm erhöht werden. Da ESCHENBACHER bereits bei 441 rpm im Modellexperiment einen ungleichmäßigen Materialabtrag der Probe beobachtete, sollte die Kristallrotationsrate nicht mehr als 400 rpm betragen. Aufgrund auftretender turbulenter Strömungen im Züchtungstiegel bei höheren Kristallrotationsraten ist das Prinzip der rotierenden Scheibe nicht mehr erfüllt. Durch Fluktuationen im Konvektionsmuster treten Unregelmäßigkeiten während des Kristallwachstums auf, was zu einer veränderten Einbaukinetik und somit zu Inhomogenitäten im Kristall führen kann [73].

Da zahlreiche Parameter, wie Tiegelform, Viskosität der Schmelze, Konvektionsströme oder Rotationsgeschwindigkeiten, sowohl vom Kristall, wie auch vom Tiegel, das Muster turbulenter Strömungen beeinflussen, ist es schwierig, Aussagen über die daraus resultierenden Phänomene im Kristall und in der Schmelze zu treffen.

6.2 Untersuchungsmethoden für GaPd₂ und GaPd

Die Charakterisierung der Kristalle erfolgte mittels Laue-Methode, Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD - *X-ray diffraction*), lichtoptischer Mikroskopie, Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA – *electronprobe microanalysis*) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM + HRTEM). Des Weiteren wurden Messungen mit der Differenzthermoanalyse (DTA), Dichtemessung (Auftriebs-Methode) und dem Reflexionsgoniometer durchgeführt. Die Kombination dieser Methoden gibt Auskunft über die Qualität der Kristalle, wie Phasenreinheit oder eventuelle Einschlüsse, Verunreinigungen oder Polykristallinität.

6.2.1 EPMA

Mittels der Elektronenstrahlmikrosonde (*CAMECA SX 100*) wurde die chemische Zusammensetzung der Kristalle bestimmt. Als Standard wurde für Gallium und Palladium ein GaPd-Einkristall verwendet. In Tab. 7 sind die wichtigsten Messparameter für die einzelnen Kristalle aufgelistet. Der relative Fehler der Messungen liegt bei ± 1 %. Für die Analysen wurden ca. 1,5 – 2 mm dicke Proben aus den Kristallen präpariert, welche einseitig (mit einer Diamantpaste, abnehmende Korngröße bis zu 0,25 μm Körnung) poliert wurden.

Tab. 7: Zusammenfassung der Messparameter von GaPd₂ für Analysen an der Elektronenstrahlmikrosonde.

Probe	charakteristische Röntgenstrahlung	WDS Spektrometerkristalle	Beschleunigungsspannung (keV) und Stromstärke (nA)
QX552	GaK _{α1} , PdL _{α1}	LIF, PET	15 keV, 20 nA
QX558	GaK _{α1} , GaL _{α1} , PdL _{α1}	LIF, TAP, PET	6-15 keV, 20 nA
QX571	GaK _{α1} , GaL _{α1} , PdL _{α1}	LLIF, LIF, TAP, LPET, PET	10-14 keV, 20-40 nA
QX587	GaK _{α1} , PdL _{α1}	LLIF, LPET	15 keV, 40 nA

6.2.2 XRD

Die Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie wurde an einem *STOE*-Transmissions-Diffraktometer und an einem *SEIFERT*-Diffraktometer durchgeführt. Die Messparameter sind in Tab. 8 zusammengefasst. Für die Transmissionsmessungen wurden die Proben gemörsert, in Glaskapillaren (Innendurchmesser 0,3 mm) gefüllt und anschließend mit Cellit versiegelt. Für die Temperexperimente wurden Kieselglaskapillaren (Innendurchmesser 0,3 mm) verwendet. Diese wurden je nach Tempertemperatur mit Argongas gefüllt (auf Normaldruck), um eine Zerstörung durch einen zu hohen Innendruck zu vermeiden (s. Abschnitt 6.3.4.3). Die Kapillaren wurden über einer Flamme abgeschmolzen. Die Pulver für die Messungen mit CuK _{α 1}-Strahlung wurden auf Null-Untergrund-Probenhalter präpariert und in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen.

LIF = Lithiumfluorid (*lithium fluoride*), PET = Pentaerythrit (*Pentaerythritol*) C₅H₁₂O₄, TAP = Thallium-Hydrogen-Phtalath (*Thallium acid phthalate*) C₈H₅O₄TI, LLIF = *Large area* Lithiumfluorid (*lithium fluoride*), LPET = *Large area* Pentaerythrit (*Pentaerythritol*) C₅H₁₂O₄

Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mittels Rietveld-Methode [74]. Hierfür wurde das Programm *Fullprof* von J. RODRÍGUEZ CARVAJAL [75] verwendet. Ursprünglich wurde die Rietveld-Methode zur Kristallstrukturanalyse von Neutronendaten eingesetzt und später an die Röntgenbeugung angepasst [76]. Mit dieser Methode ist es möglich, die Intensitätsanteile einzelner Phasen in einem Pulver vollständig zu ermitteln. Das Strukturmodell der einzelnen Phasen muss dabei bekannt sein, was bedeutet, dass die Rietveld-Methode nicht für eine Strukturanalyse, sondern für eine Strukturverfeinerung einzusetzen ist.

Die Basis der Rietveld-Methode bildet ein angenähertes Ausgangsmodell, auf dessen strukturellen Parametern ein mathematisches Modell vorgeschlagen wird. Dieses wird nach der mathematischen Methode der kleinsten Quadrate (*least squares*) in mehreren Verfeinerungsschritten, unter Berücksichtigung der strukturellen und globalen Parameter, an das gemessene Profil iterativ angenähert. Zu den strukturellen Parametern gehören z.B. die Gitterparameter, Atompositionen, Skalenfaktoren, Besetzungsfaktoren oder Textureffekte. Als globale Einflussgrößen werden die Untergrundstreuung, die Wellenlänge oder die Geräteparameter zusammengefasst. Nach mehreren Verfeinerungsschritten sollte im Idealfall das gemessene Profil mit dem berechneten Modell übereinstimmen.

Das Prinzip beruht dabei auf einer Minimierung der Differenz S über:

$$S = \sum_i [w_i(y_{i(exp)} - y_{i(calc)})]^2 \quad (6.3)$$

mit dem Wichtigkeitsfaktor w_i ($w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$), der gemessenen Intensität $y_{i(exp)}$ und der berechneten Intensität $y_{i(calc)}$ am Ort i (2θ -Winkel) der Messung und σ_i^2 , der Standardabweichung von y_i . Über die Qualität der Verfeinerung geben folgende Parameter Auskunft:

- (a) Der gewichtete R-Wert (R_{wp}) betrachtet die Differenz zwischen den gemessenen und den berechneten Intensitäten.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i(exp)} - y_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i (y_{i(exp)})^2}}. \quad (6.4)$$

Rein statistisch sollte sich der R_{wp} -Wert dem erwarteten R-Wert (R_e) (s. (d)) angleichen. Nach der Verfeinerung sollte der R_{wp} -Wert $\leq 20\%$ sein.

- (b) Der Profil-Wert (R_p) liefert, wie auch der R_{wp} -Wert, Informationen über die Qualität der Profilanpassungen an den einzelnen Messpunkten und wird wie folgt definiert:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i(exp)} - y_{i(calc)}|}{\sum_i y_{i(exp)}}. \quad (6.5)$$

Der Profil-Wert sollte sich nach der Verfeinerung einem Wert von ≥ 0 annähern. Dies ist in der Praxis jedoch sehr selten der Fall, da dieser Faktor immer Bezug auf die experimentellen Werte nimmt, welche oft vom Modell abweichen.

- (c) Der Bragg-Faktor (R_B) gibt an, welche Qualität die einzelnen Intensitäten I_k aufweisen. Dieser R-Wert sollte sich nach der Verfeinerung ebenfalls gegen Null bewegen.

$$R_B = \frac{\sum_i |I_{k(exp)} - I_{k(calc)}|}{\sum_i w_i y_{i(exp)}^2}. \quad (6.6)$$

- (d) Eine Gesamtbewertung der Qualität der Verfeinerung geben der erwartete R-Wert (R_e):

$$R_e = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_{i(exp)})^2}} \quad (6.7)$$

mit P der Anzahl der freien Parameter und N als Zahl der Beobachtungen

und der sogenannte Gütefaktor GOF (*goodness of fit*), in dem der gewichtete R-Wert und der erwartete R-Wert zusammengefasst werden. Dieser Faktor ergibt sich über das Verhältnis des erwarteten R-Wertes und dem gewichteten R-Wert:

$$GOF = \left(\frac{R_{wp}}{R_e}\right)^2. \quad (6.8)$$

Überwiegend wird der Gütefaktor GOF in der Einkristalldiffraktometrie verwendet. Hier ist GOF definiert durch $GOF = \chi^2$. In der Röntgenpulverdiffraktometrie ist es geläufiger den sogenannten Wert „*Chi squared*“ (χ^2) zu verwenden [77].

Der R-Faktor R_e sollte nach der Verfeinerung > 0 sein. Kleinere Werte bedeuten, dass mehr Daten verfeinert wurden, als überhaupt Werte vorliegen.

Im Programm *Fullprof* werden die Intensitäten zusätzlich mit einem korrigierten Untergrund berechnet. Der in (a) genannte R-Wert wird dort als cR_{wp} bezeichnet und wird abgesehen vom Untergrund, wie der R_{wp} berechnet [75]. Daher wird der korrigierte cR_{wp} -Wert in dieser Arbeit wie der R_{wp} -Wert betrachtet und als solcher ausgegeben.

Tab. 8: Zusammenfassung der Messparameter für die Pulvermessungen an den Röntgendiffraktometern.

Diffraktometer	Betriebsparameter	verwendete Strahlung	Winkelbereich	Detektorschrittweite
<i>STOE</i> (Transmission, Kapillargeometrie)	30 mA, 50 kV	MoK _{α1} $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$	$13^\circ < 2\theta < 40^\circ$	0,02°
<i>SEIFERT</i> (Transmission, Kapillargeometrie)	40 mA, 45 kV	MoK _{α1} $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$	$5^\circ < 2\theta < 55^\circ$	0,013°
<i>SEIFERT</i> (Reflexion, Bragg-Brentano)	30 mA, 40 kV	CuK _{α1} $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$	$10^\circ < 2\theta < 80^\circ$	0,013°

6.2.3 DTA

Die DTA-Messungen wurden an einem Gerät der Firma *NETZSCH (404S3/F)* durchgeführt. Als Referenz wurde Korundpulver verwendet. Die Aufheizrate betrug 5 K/min.

Die Differenzthermoanalyse ist eine Methode, mit der alle Wärmetönungen gemessen werden können, die auftreten, während eine Probe einem linearen T(t)-Programm unterworfen wird. Insbesondere ist sie geeignet die Übergangstemperaturen struktureller Phasenumwandlungen (fest → fest) und Phasenübergängen (fest → flüssig) zu messen. Zu diesem Zweck wird die Probe einem Aufheiz- und Abkühlzyklus ausgesetzt. Die dabei aufgenommene (endothermer Prozess), bzw. abgegebene (exothermer Prozess) latente Wärme wird registriert und bezüglich der Temperatur ausgewertet, bei der die Umwandlung stattfindet.

6.2.4 Präzisionsdichtemessungen

Mittels Präzisionsdichtemessungen (Auftriebsmethode) wurde die Massendichte ρ der Kristalle bestimmt. Die Dichtebestimmung geht dabei von der Einphasigkeit einer Probe aus (d.h. auch keine geschlossenen Poren), weshalb die durchschnittliche Dichte von mehrphasigen Proben meist nicht von Interesse ist.

Für die Ermittlung der Dichte der Auftriebsflüssigkeit (Phtalsäurediethylether) wurde einkristallines Silicium ($\rho = 2,329 \text{ g/cm}^3$ [77]) als Standard eingesetzt. Die Präzisionsdichtemessungen erfolgten an einer Mikrowaage *MC 210P* der Firma Sartorius. Die Auftriebsmethode basiert auf dem Archimedisches Prinzip. Demnach verliert ein Massenkörper scheinbar genau so viel an Gewicht, wie er an Flüssigkeitsmenge verdrängt. Die unbekannte Dichte einer Probe wird über mindestens 10 Messzyklen, welche aus drei Einzelmessungen bestehen, ermittelt. Der Versuchsaufbau der drei Einzelmessungen ist in Abb. 51 dargestellt.

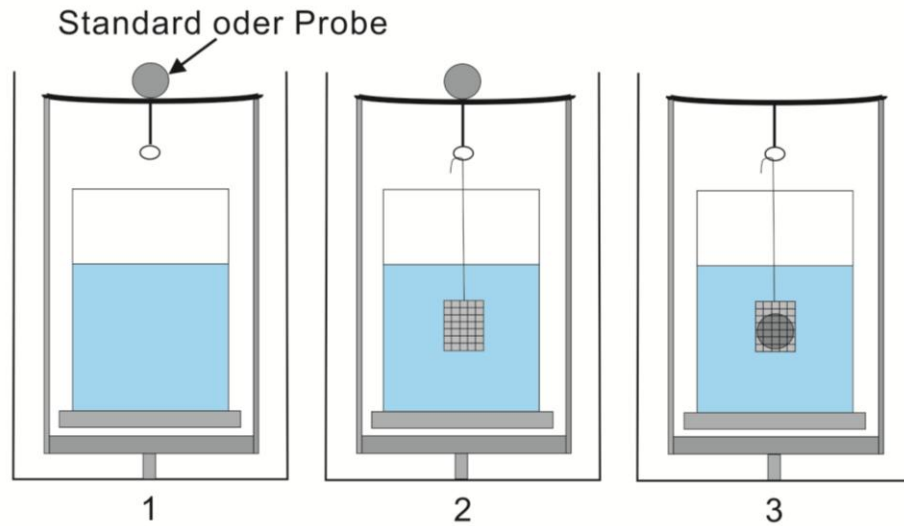


Abb. 51: Skizze der einzelnen Messvorgänge einer Präzisionsdichtemessung. (1) Wiegen von Probe / Standard, (2) Wiegen von Probe / Standard incl. leeren Drahtkäfig, (3) Wiegen der im Drahtkäfig platzierten Probe.

Die Dichte der Auftriebsflüssigkeit (ρ_L) wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$\rho_L = (\rho_x - \rho_0) \frac{m_2 - m_3}{m_1} + \rho_0 \quad (6.9)$$

mit ρ_0 der Luftdichte, m_{1-3} für die Masse des Probenkörpers (Standards) beim 1. bis 3. Messvorgang und ρ_x der Dichte der Probe (des Standards). Nach Umstellen von Gleichung 1.1, kann die Dichte des Probenkörpers ermittelt werden:

$$\rho_x = (\rho_L - \rho_0) \frac{m_1}{m_2 - m_3} + \rho_0 \quad (6.10)$$

Die experimentellen Ergebnisse werden anschließend mit der theoretischen Röntgendichte D_x verglichen. Diese wird wie folgt bestimmt:

$$D_x = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_A} \quad (6.11)$$

Dabei steht Z für die Anzahl und M für die molare Masse der Formeleinheiten pro Elementarzelle und V für das Volumen der Elementarzelle einer Phase, welches aus der Röntgenanalyse ermittelt werden kann. Die Konstante N_A beschreibt die Avogadro-Konstante ($6,022137 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

6.2.5 Laue-Methode

Die Röntgenbeugung mit dem Laue-Verfahren erfolgte an einem eigens im Department für Geo- und Umweltwissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität München konstruierten Gerät (Betriebsparameter: 33 mA und 45 kV, Mo-Röhre, Laue-Rückstrahl-Technik). Zur Erstellung von Laue-Diffraktogrammen wird ein fokussierter, nicht-monochromatischer Röntgenstrahl auf eine einkristalline Probe gerichtet. Der fokussierte Röntgenstrahl wird gemäß der Bragg-Gleichung (Gleichung 6.12) an den unterschiedlichen Netzebenen der Probe

wellenlängenspezifisch gebeugt. Die so gebeugte Röntgenstrahlung erzeugt auf der vor dem Kristall befindlichen Fotoplatte (Image-Plate) punktförmige, dunkle Interferenzmuster, die eindeutig einer bestimmten Kristallstruktur zugeordnet werden können.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (6.12)$$

Der Abstand der Proben zum Image-Plate betrug 50 mm, die Belichtungsdauer der Laue-Aufnahmen jeweils 15 min. Die Digitalisierung der Image-Plate-Aufnahmen erfolgte über einen Scanner.

6.2.6 Röntgentopographie

Mittels der Röntgentopographie kann die Realstruktur einkristalliner Materialien zerstörungsfrei auf Defekte hin untersucht werden. Durch die Effekte der Röntgenbeugung ist es möglich, die Position und die Art gitterrelevanter Defekte (Gitterdeformationen, Fehlorientierungen, Einschlüsse, Grenzflächen u.v.m.) in einem Kristall bildlich darzustellen. Durch Defekte wird das Kristallgitter verzerrt. Dies verändert die Abstände der Netzebenen und die Orientierung im Kristall und beeinflusst somit die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls.

In Kombination mit den Züchtungsbedingungen des Kristalls kann eine Defektart einem bestimmten Ereignis während des Züchtungsexperimentes oder anschließenden Präparationsmethoden zugeordnet werden. Defekte können sich zum Beispiel vom verwendeten Keimkristall im anwachsenden Kristall fortsetzen. Einschlüsse, wie im Kristall QX552, können zu einer Veränderung der Gitterkonstanten im Spannungsfeld um den Einschluss führen. Durch die Zuweisung der Defekte zu Prozessparametern, können die Züchtungs- und Bearbeitungsparameter optimiert werden. Dadurch kann eine möglichst hohe, strukturelle Perfektion der Kristalle erzielt werden.

Die in dieser Arbeit beschriebenen röntgentopographischen Untersuchungen erfolgten in Transmission nach der Lang-Methode [79] und wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von CARROCCI [80] durchgeführt. Für die Messungen wurde teilmonochromatische Mo-K $_{\alpha}$ Strahlung ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$) verwendet. Die wichtigsten Messparameter sind in Tab. 9 zusammengefasst. Der Fokus von CARROCCIs Arbeit lag auf der Bestimmung der Versetzungsdichte innerhalb des Kristalls, welche bei intermetallischen Phasen häufig hoch ist. CARROCCI erwartete deshalb für GaPd₂ eine Versetzungsdichte $> 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

Tab. 9: Parameter für röntgentopographische Aufnahmen von CARROCCI [80].

Strahlungsquelle	Mo-Drehanode, 12 kW
Nutzleistung	2,8 kW
Horizontale Strahlendivergenz	$\approx 0,02^\circ$
Vertikale Strahlendivergenz	$\approx 1,1^\circ$
Auflösung des Films	4 μm
Geschwindigkeit des Films	0,024 $\mu\text{m/h} \approx 2,07 \text{ mm/d}$
Beschleunigungsspannung	40 kV
Stromstärke	70 mA

Bei der Lang-Methode (s. Abb. 52), sofern wie in dieser Arbeit in Transmission betrieben, wird der Kristall über einen längeren Zeitraum mit einem gering divergenten Röntgenstrahl durchstrahlt.

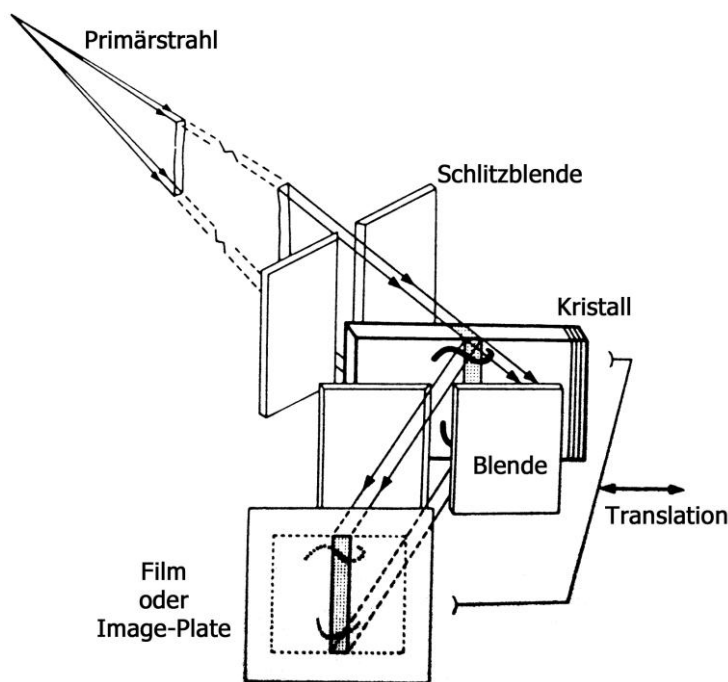


Abb. 52: Skizze der Lang-Methode aus [81].

Der Kristall wird als erstes in eine Reflexionsstellung gebracht, in der er starke Reflexe aufweist. Je nach 2θ -Wert des gewählten Reflexes, wird der Kristall so orientiert, dass eine Netzebenenschar möglichst senkrecht zur Oberfläche steht. Dadurch wird der einfallende Röntgenstrahl gemäß der Bragg-Bedingung (s. Gleichung 6.12) gebeugt. Durch im Kristall enthaltene Defekte wird die Intensität der gebeugten Strahlen verändert. Diese werden auf einem, hinter dem Kristall befindlichen, Film aufgenommen.

Durch eine ortsfeste Blende zwischen Kristall und Film wird sichergestellt, dass nur Strahlung auf den Film trifft, welche die Bragg-Bedingung erfüllt. Vor der Probe befindet sich eine horizontale Kollimatorblende durch den die Strahlendivergenz begrenzt wird, bevor der Röntgenstrahl auf die Probe trifft. Dadurch wird verhindert, dass die Wellenlängen $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ des Röntgenstrahls gleichzeitig die Bragg-Bedingung erfüllen, was zur Entstehung von Doppelbildern auf dem Film führen würde. Durch den Kollimator trifft somit nur gebeugte

$K\alpha_1$ -Strahlung auf die Probe.

Durch den Kollimatorspalt wurde die horizontale Divergenz auf $0,02^\circ$ und die vertikale Strahlungsdivergenz auf $1,1^\circ$ begrenzt. Die große vertikale Divergenz trägt dazu bei, dass eine gewisse Probenhöhe (Breite) erfasst werden kann.

Durch eine sehr langsame, parallele und synchrone Bewegung von Kristall und Film ist es möglich, von der gesamten Probe ein Topogramm zu erhalten. Auf dem Topogramm sind Kontraste abgebildet, welche sich durch die Defekte in der Probe ergeben.

Aufgrund der unterschiedlichen Strahlungsdivergenzen muss die Probe um 90° gekippt werden, um eine vollständige Charakterisierung der Probe zu ermöglichen. Dies bedeutet, dass ein weiterer Reflex untersucht werden muss, dessen Netzebene senkrecht zur Netzebene der vorangegangenen Messung steht.

6.2.7 TEM / HRTEM

In Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe in Dresden erfolgten Messungen am TEM und HRTEM.

Die Transmissionselektronenmikroskopie ist ein geeignetes Verfahren, um an kristallinen Proben strukturelle Untersuchungen auf atomarer Ebene durchzuführen. Der fokussierte Elektronenstrahl wird beim Passieren der Probe gebeugt, was Rückschlüsse auf deren atomare Struktur ermöglicht. Dies erfordert Probendicken < 50 nm.

Für die Einstellung der Elektronenbeugungsbilder der Probe wurde das Gerät FEI TECNAI 10 (LaB₆-Quelle) bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV verwendet. Die mikroskopischen Aufnahmen wurden über eine CCD-Kamera („*charge coupled device*“, TEMCAM-F224HD, 2k x 2k Pixel) aufgenommen. Die hochaufgelösten Abbildungen wurden am Gerät FEI TECNAI F30-G2 aufgenommen, unter Verwendung einer Feldemissionsquelle bei 300 kV. Hochauflösende TEM-Aufnahmen (HRTEM) erfolgten an dem Gerät JEM-ARM300F mit Korrektur der sphärischen Aberration bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV, um Strahlenschäden in der Probe zu minimieren. Die HRTEM-Bilder wurden mittels FFT-Filter („*fast fourier transition*“) in Beugungsbilder umgewandelt.

6.3 GaPd₂

In diesem Kapitel werden die Untersuchungsergebnisse und Besonderheiten von vier GaPd₂-Kristallen vorgestellt. Zwei Kristalle (QX552 und QX558) wurden bereits im Rahmen einer Masterarbeit gezüchtet, mit dem Ziel, Einschlüsse in den Kristallen zu verhindern [82]. Eine umfassende Charakterisierung von QX558 erfolgte erst nach der Masterarbeit. Alle bisherigen Ergebnisse der Experimente werden in dieser Arbeit zusammengefasst.

6.3.1 QX552

Anhand der Facetten des Kristalls war schon zum Zeitpunkt des Züchtungsexperimentes ersichtlich, dass es sich hierbei um einen Einkristall handelt. Facetten treten sehr häufig gleich zu Beginn eines Züchtungsexperimentes im Schulterbereich der Kristalle auf und spiegeln die Symmetrie des wachsenden Kristalls wider.

Der Kristall QX552 besitzt langgestreckte Facetten in Ziehrichtung [010] im unteren Drittel des Kristalls. Deutlich stärker ausgeprägt sind die Facetten (konzentrische Halbkristalle) senkrecht zur [001]-Richtung. Die Facetten sind in Abb. 53 und Abb. 54 entsprechend indiziert.

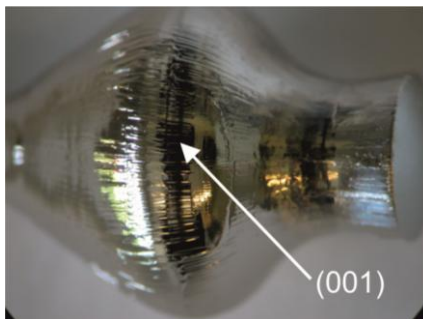


Abb. 53: (001)-Facette von QX552.

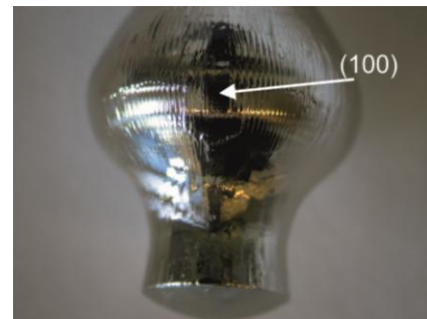


Abb. 54: (010)-Facette von QX552.

6.3.1.1 EPMA-Untersuchungen

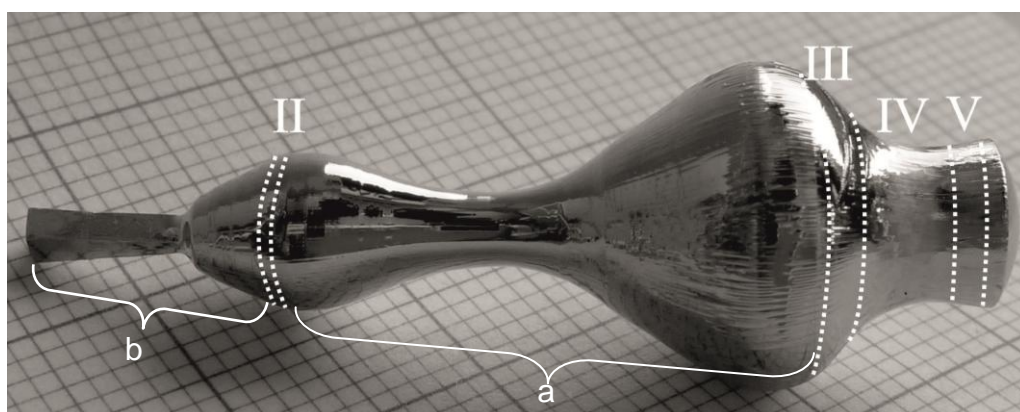


Abb. 55: QX552 mit markierten Probenbereichen für die Analysen.

Abb. 55 zeigt die Position der drei Scheiben (II, IV, V), welche für die Messungen an der Elektronenstrahlmikrosonde entnommen wurden. Es sollte geklärt werden, ob und in welchen Bereich des Kristalls Einschlüsse der Nährlösung auftreten.

Nach dem Poliervorgang der drei Proben zeigte sich bereits makroskopisch, dass in den Proben IV und V Einschlüsse enthalten waren. Farblich lassen sich die Einschlüsse anhand einer mintgrünen Farbe im Vergleich zu einem hellgrauen Farbton der Einkristallmatrix unterscheiden. Morphologisch zeichnen sie sich durch die Ausbildung kleiner Vertiefungen, die bei der Politur entstehen, aus. Probe II ist frei von Einschlüssen. Das radiale Messprofil durch Scheibe II (s. Abb. 56) ergibt eine durchschnittliche Zusammensetzung von $33,5 \pm 0,2$ at% Gallium und $66,5 \pm 0,2$ at% Palladium, was der Phase GaPd_2 entspricht.

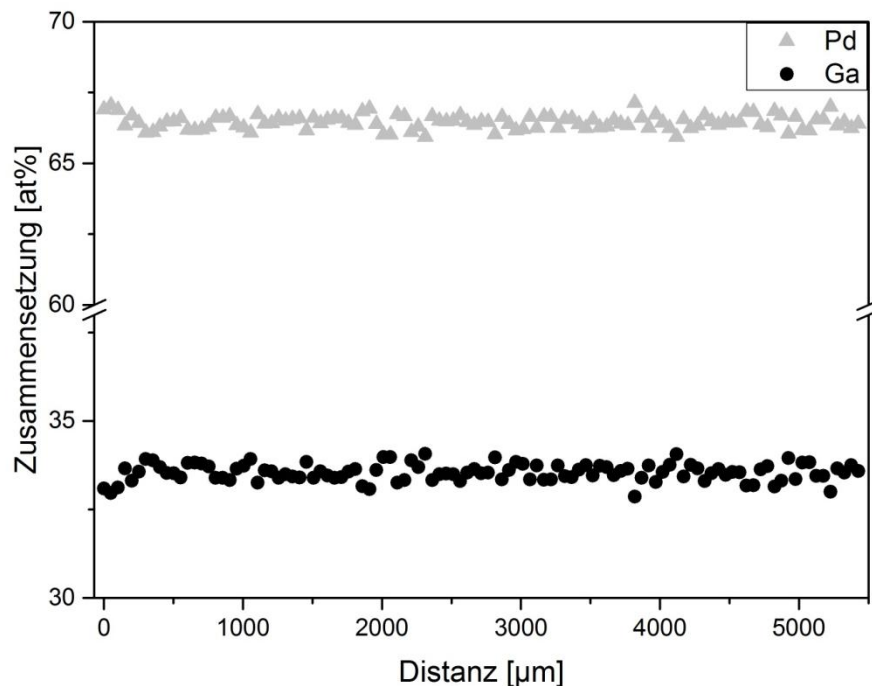


Abb. 56: Axiales Linienprofil durch Scheibe II.

Im Rückstreuelektronenbild (BSE-Bild – *backscattered electrons*) zeigt sich, dass die Einschlüsse auf den Scheiben IV und V rotationssymmetrisch am äußeren Probenrand auftreten (s. Abb. 57 & 58). Die Einschlüsse besitzen eine rundliche Form und erreichen einen Durchmesser bis zu 350 µm. Die Abb. 57-60 zeigen, dass die Einschlüsse anhand der BSE-Intensitäten in zwei Bereiche unterteilt werden können. Der äußere Part ist bei vielen Einschlüssen durch Gebiete mit unterschiedlichen BSE-Intensitäten gekennzeichnet (s. Abb. 57-59). Dies lässt eine heterogene Zusammensetzung der Areale vermuten. Punktanalysen in mehreren Einschlüssen zeigen jedoch eindeutig, dass es sich bei allen Bereichen um die Phase Ga_3Pd_5 handelt [83]. Ein Zusammensetzungskontrast scheidet deshalb als Erklärung aus. Die unterschiedlich hellen, aber in sich homogenen Bereiche, sind Ga_3Pd_5 -Körner mit unterschiedlicher kristallographischer Orientierung. Dieser Zusammenhang wird auch als Gitterführungseffekt (engl. „*channelling effect*“) bezeichnet. Der einfallende Elektronenstrahl wird, je nach kristallographischer Orientierung des Kristalls, unterschiedlich stark am Kristallgitter gebeugt. Dies führt zu verschiedenen Intensitäten der rückgestreuten Elektronen im BSE-Bild [84].

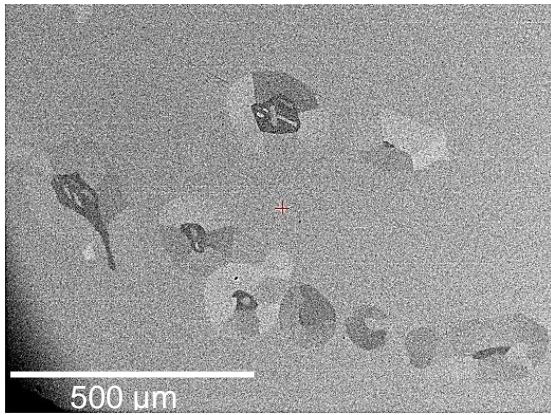


Abb. 57: BSE-Bild Probe V. Rotationssymmetrische Anordnung der Einschlüsse am Probenrand. Die Einschlüsse zeigen unterschiedliche Intensitäten der rückgestreuten Elektronen.

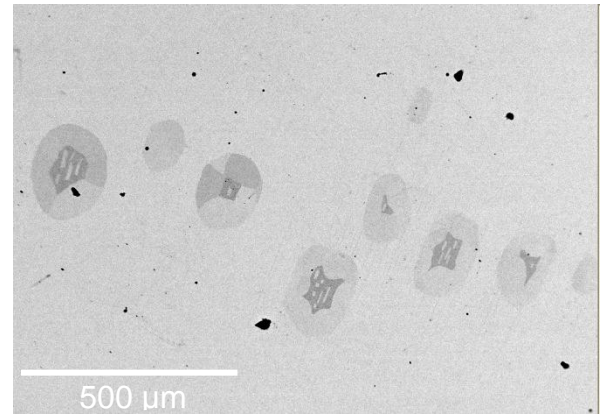


Abb. 58: BSE-Bild Scheibe IV mit unterschiedlichen Intensitäten der rückgestreuten Elektronen innerhalb der Einschlüsse.

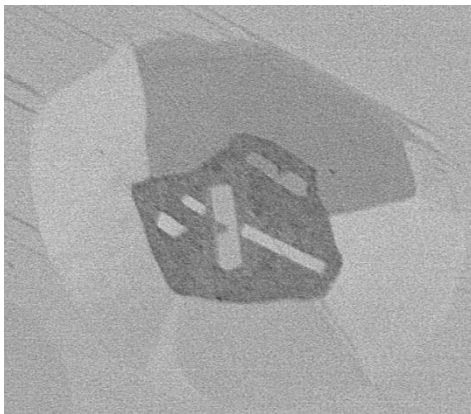


Abb. 59: Vergrößerter Einschluss auf Probe V.

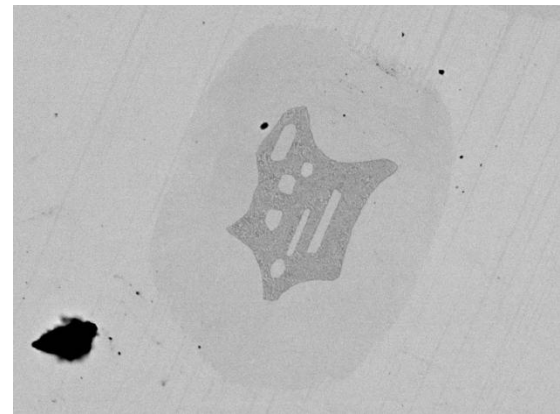


Abb. 60: Vergrößerter Einschluss auf Probe IV.

In den Abb. 59-61 ist eine porphyrische Struktur des inneren Bereichs erkennbar. In der feinkörnigen, heterogenen Matrix befinden sich weiße, stängelige Kristalle (5 - 90 µm Länge). Punktmessungen und Elementmappings zeigen, dass die feinkörnige Matrix aus einem Phasengemisch von Ga_3Pd_5 und GaPd besteht. Die dunkleren Bereiche können Ga_3Pd_5 zugeordnet werden, die helleren Bereiche GaPd (s. Abb. 61). Die Zusammensetzung der stängeligen Kristalle entspricht der von Ga_3Pd_5 [83].

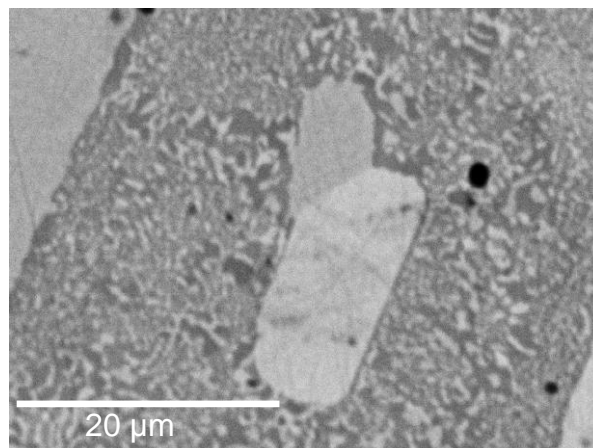


Abb. 61: Detailausschnitt des Kerns eines Einschlusses. In der heterogenen, feinkörnigen Matrix befinden sich zwei miteinander verwachsene Ga_3Pd_5 -Kristalle, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Grautöne einzeln erkennbar sind.

Anhand der Messergebnisse der Elektronenstrahlmikrosonde kann, zusammen mit dem Phasendiagramm, der Kristallisationspfad (s. Abb. 62-63) der Einschlüsse rekonstruiert werden.

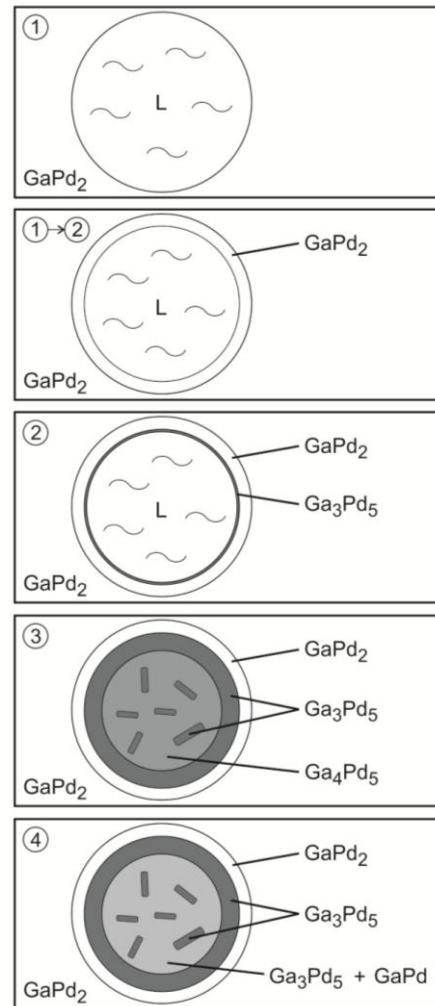
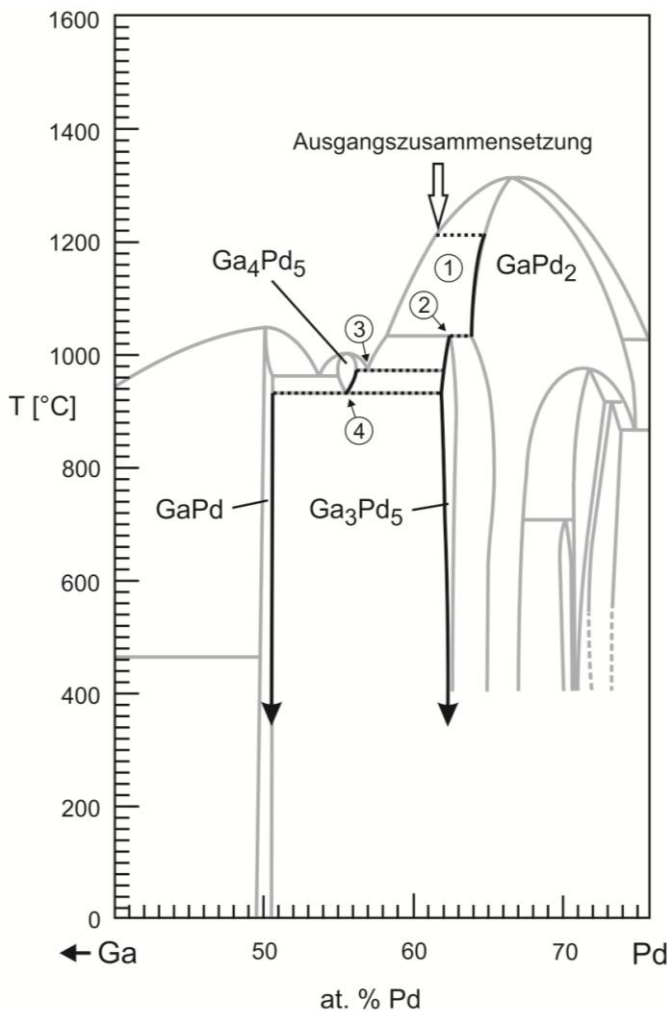


Abb. 62: Ausschnitt aus dem Ga-Pd-Phasendiagramm [27] mit gekennzeichnetem Kristallisationspfad (1-4) der Einschlüsse (nach [83]).

Abb. 63: Teilschritte der Kristallisation der Einschlüsse (1-4) bezogen auf Abb. 61 (nach [83]).

Ausgehend von einem eingefangenen Tropfen der aktuellen Schmelzzusammensetzung kristallisiert während des Abkühlvorgangs zunächst GaPd_2 in den Einschlüssen aus. Dieser GaPd_2 -Bereich am äußersten Rand der Einschlüsse besitzt die gleiche chemische Zusammensetzung und die gleiche kristallographische Orientierung wie die umgebende GaPd_2 -Matrix (s. Abb. 62-63, 1) und ist daher mittels EPMA-Messungen und BSE-Bild nicht nachweisbar. Ist das Peritektikum (1030°C [27]) erreicht, kristallisiert gemäß der peritektischen Reaktion:



Ga_3Pd_5 als nächste Phase in den Einschlüssen aus (s. Abb. 62-63, 2). Dadurch wird der flüssige Bereich der Einschlüsse vom zuvor gebildeten GaPd_2 abgetrennt und verhindert somit dessen partielle Auflösung. Mit fortschreitender Abkühlung kristallisiert weiterhin

Ga_3Pd_5 aus, bis das Eutektikum bei $\approx 970^\circ\text{C}$ [27] erreicht ist. Bei dieser Temperatur erfolgt eine Kristallisation der Restschmelze, was zur gleichzeitigen Ausbildung der beiden Phasen Ga_3Pd_5 und Ga_4Pd_5 führt. Gemäß dem Hebelgesetz kristallisiert dabei ein deutlich größerer Phasenanteil an Ga_4Pd_5 als Ga_3Pd_5 aus. (s. Abb. 62-63, 3). Wird nach weiterer Abkühlung der eutektoide Punkt bei ca. 925°C [27] erreicht, entmischt sich Ga_4Pd_5 in die Phasen Ga_3Pd_5 und GaPd (s. Abb. 62-63, 4) [83].

Dieser finale Zustand kann in den Einschlüssen beobachtet und mit der Elektronenstrahlmikrosonde gemessen werden.

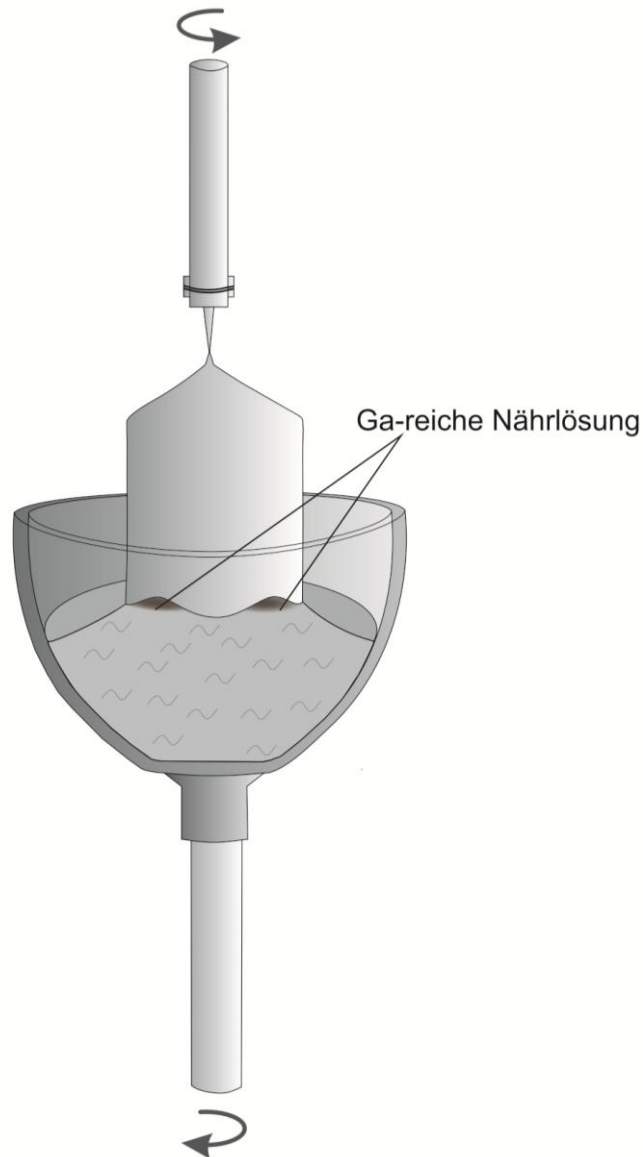


Abb. 64: Vereinfachte Darstellung der Anlagerung galliumreicher Nährphase an der konkav gekrümmten Phasengrenze (fest / flüssig).

Die rotationssymmetrische Anordnung der Einschlüsse im Kristall ist auf ein Zusammenspiel der Rotation von Kristall und Tiegel und einer gekrümmten Phasengrenze (fest / flüssig) zurückzuführen. Der Materialtransport an der Phasengrenze reicht nicht aus, um das überschüssige Gallium abzutransportieren (s. Abschnitt 4.5.1). Die deutlich geringere Dichte von Gallium ($\rho_{\text{Ga}} = 5,91 \text{ g/cm}^3$ [85]), im Vergleich zu Palladium ($\rho_{\text{Pd}} = 12,02 \text{ g/cm}^3$ [28] bei $T = 20^\circ\text{C}$), erschwert bei einer geringfügig unebenen Phasengrenze zudem deren tangentialen Abtransport. In den konkav gekrümmten Bereichen der Phasengrenze sammelt sich dadurch

bevorzugt galliumreiche Schmelze an, die leicht als Lösungsmitteltropfen der Nährphase in den Kristall eingebaut werden kann (s. Abb. 64).

Neben den beschriebenen Einschlüssen sind zudem Streifen bzw. lamellenartige Strukturen in der GaPd₂-Matrix zu erkennen (s. Abb. 59-60). Aufgrund ihrer gleichmäßigen Orientierung kann ein kristallographischer Zusammenhang mit der umgebenden Matrix vermutet werden. Diese Beobachtung wurde bereits in der Masterarbeit [82] beschrieben, jedoch nicht näher untersucht.

Eine ausführliche Diskussion der Lamellen findet in dieser Arbeit an späterer Stelle statt.

6.3.1.2 XRD-Untersuchungen

Für die Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie wurden aus der Scheibe III (s. Abb. 55) drei kleine Proben aus dem Randbereich entnommen und gepulvert.

Im Pulverdiffraktogramm zeigen sich häufig breite, sich überlappende, Peaks (s. Abb. 65 - QX552_ungetemp._Pulver), weshalb eine Rietveld-Verfeinerung nicht erfolgreich durchführbar war. Peak-Verbreiterungen können sowohl durch eine Verringerung der Korngröße, als auch durch Gitterfehler verursacht werden. Beide Effekte können durch ein Aufheizen (Tempern) der Probe vor dem Messen reduziert werden. Um dies zu untersuchen, wurde eine gepulverte Probe (QX552_temp.800._Pulver) bei 800 °C unter Argonatmosphäre für 12 h getempert und dann bei Raumtemperatur (RT) gemessen. Um auszuschließen, dass eventuell vorhandene Gitterdefekte des Ausgangskristalls für die Peak-Verbreiterungen verantwortlich sind, wurde eine ungemörserte Probe zunächst getempert (800 °C, 12 h) und anschließend gepulvert und gemessen (QX552_temp.800_bulk).

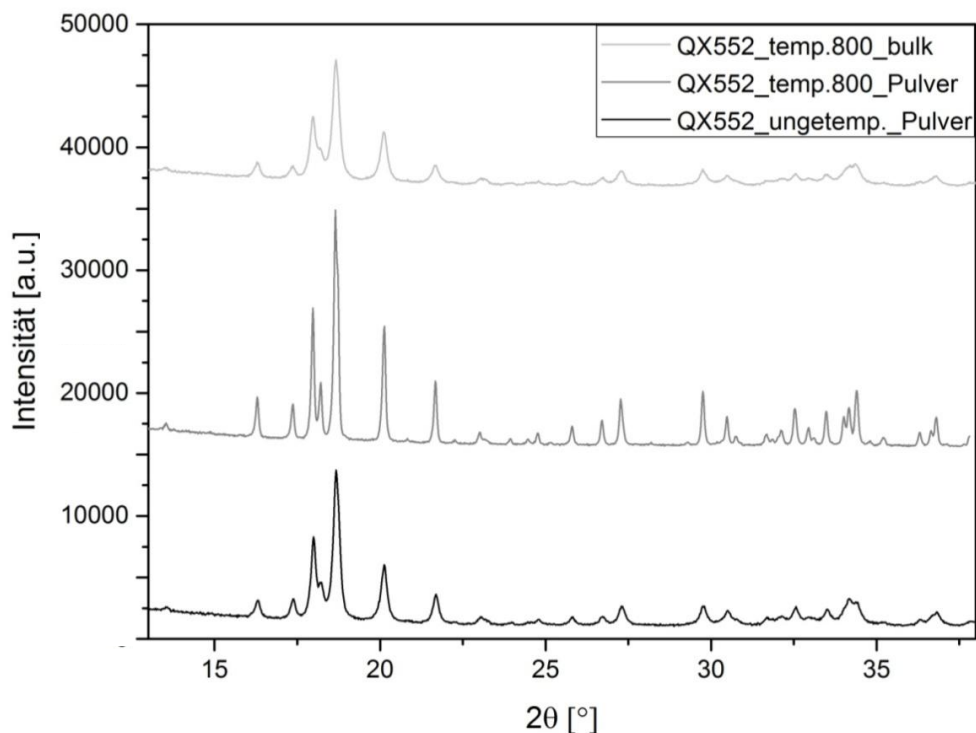


Abb. 65: XRD-Diagramm mit Y-Versatz dreier Pulverdiffraktogramme verändert nach [82]. Zu sehen ist, dass das GaPd₂-Pulver welches nach dem Mörsern getempert wurde, im Diffraktogramm sehr scharfe, schmale Peaks mit hohen Intensitäten aufweist. Diffraktogramme von GaPd₂-Pulvern die nach dem Mörsern nicht getempert wurden, besitzen sehr breite und sich überlappende Peaks. Aufgrund der schlechten Qualität dieser Pulver ist eine Rietveld-Verfeinerung nicht möglich.

Es zeigt sich, dass die Probe, deren Pulver vor der Messung im letzten Schritt getempert wurde, scharfe Peaks aufweist. Im Gegensatz dazu weisen die im finalen Schritt vor der Messung gemörserten Proben breite Peaks auf. Dies belegt, dass die Peak-Verbreiterung durch das Mörsern der Proben induziert wird. Ein anschließendes Tempern der Proben beseitigt diesen negativen Einfluss. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde der Tempervorgang als Routineschritt nach dem Mörsern von GaPd_2 generell beibehalten, bevor Pulverdiffraktogramme gemessen wurden [82].

Aufgrund der guten Qualität des Diffraktogramms konnte die dritte Probe (QX552_temp.800_Pulver) mit der Rietveld-Methode verfeinert werden.

Als Ausgangsmodell wurden aus der Literatur die Strukturdaten von KOVNIR et al. [36] verwendet. Deren Daten stammen von nadelförmigen GaPd_2 -Einkristallen, welche über eine exotherme chemische Reaktion von Palladium (Pulver) und Gallium (Granulat) in einem Verhältnis von 2:1 synthetisiert wurden. Als Transportmittel diente GaI_3 , die Synthese erfolgt von 673 K bis 873 K [36].

Das Ergebnis der Verfeinerung ist in Abb. 66 graphisch dargestellt.

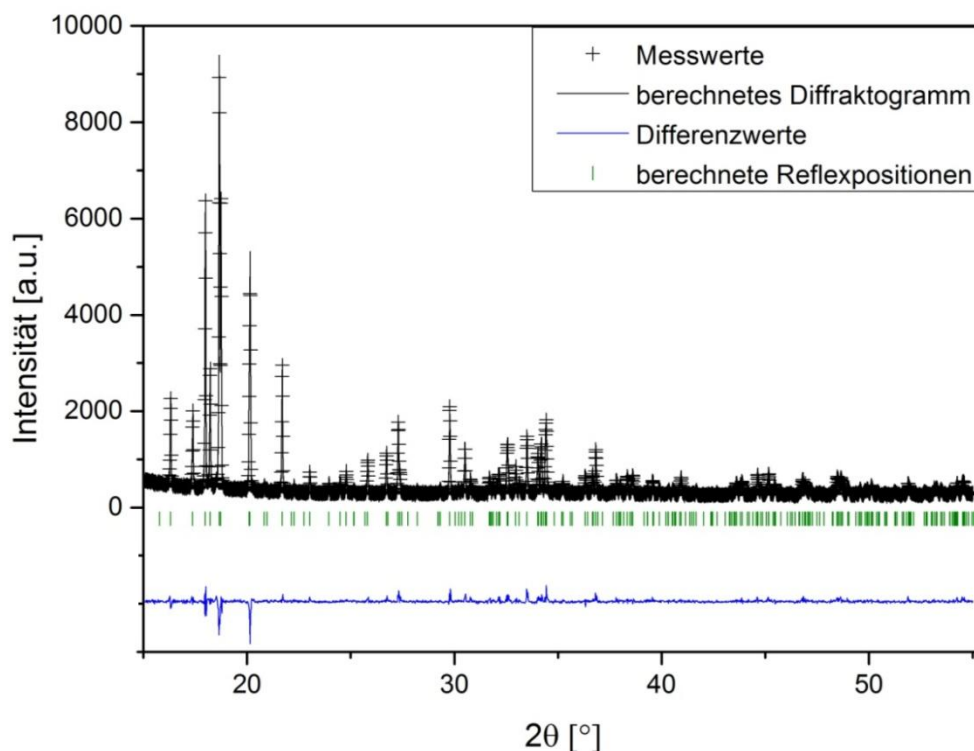


Abb. 66: Rietveld-Verfeinerung des getemperten GaPd_2 -Pulvers. Im unteren Bildabschnitt ist die Differenzkurve abgebildet (blau). Sie stellt die Differenz zwischen dem gemessenen Pulver und dem berechneten Modell dar. Die experimentellen Messwerte (Kreuze) werden von dem Modell (schwarze, durchgezogene Linie) überlagert. Die senkrechten Balken (grün) kennzeichnen die Position der erwarteten Bragg-Reflexe der Phase GaPd_2 .

Das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung zeigt, dass das gemessene Diffraktogramm (schwarze Kreuze) von dem Modell (durchgezogene schwarze Linie) nahezu komplett nachgezeichnet wird. Dies findet ebenso Ausdruck in den geringen Abweichungen der Differenzkurve (blaue Linie in Abb. 66). Die kalkultierten Bragg-Reflexe der Phase GaPd_2 (grüne, senkrechte Linien) geben die gemessenen Peaklagen in guter Näherung wieder. Die verfeinerten Gitterparameter sind in Tab. 11 im Vergleich zu den Literaturwerten zusammengefasst. Zu sehen ist, dass die verfeinerten Gitterkonstanten sehr gut mit den Daten aus der Literatur übereinstimmen.

Tab. 10: Verfeinerte Gitter-und Qualitätsparameter der Probe QX552_temp.800_Pulver.

Probe: QX552_temp.800_Pulver		Literaturwerte [36]
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i>	5,4756 (1) Å	5,4829 (8) Å
<i>b</i>	4,0565 (1) Å	4,0560 (4) Å
<i>c</i>	7,7967 (2) Å	7,7863 (8) Å
R_{wp}	16,2 %	
R_p	19,9 %	
R_e	11,86 %	
R_B	9	
χ^2	1,86	

6.3.1.3 Dichtebestimmung

Für eine Überprüfung der Phasenreinheit wurde an einem Teilstück des Kristalls QX552 eine Präzisionsdichtebestimmung durchgeführt und mit der berechneten, theoretischen Röntgendichte verglichen. Die Berechnung der Röntgendichten für die Phasen GaPd₂, GaPd und Ga₃Pd₅ erfolgte anhand der jeweiligen Strukturdaten von KOVNIR et al. [31], SCHUBERT et al. [25] und ARMBRÜSTER et al. [34]. Es ergaben sich folgende Werte:

$$D_X(\text{GaPd}_2) = 10,837 \text{ g/cm}^3 ; D_X(\text{GaPd}) = 9,965 \text{ g/cm}^3 ; D_X(\text{Ga}_3\text{Pd}_5) = 10,673 \text{ g/cm}^3$$

Die Dichtemessung erfolgte an Teilstück QX552_a. Dieses befand sich in direkter Nachbarschaft zu Probe III (s. Abb. 55), in der, mittels EPMA, Einschlüsse mit den Phasen GaPd und Ga₃Pd₅ gefunden wurden (s. Abschnitt 6.3.1.1). Somit ist davon auszugehen, dass im Teilstück QX552_a ebenfalls Einschlüsse vorhanden sind. GaPd und Ga₃Pd₅ haben eine geringere Röntgendichte als GaPd₂. Es ist somit zu erwarten, dass die experimentell bestimmte Dichte dieser Probe unterhalb der theoretischen Röntgendichte von GaPd₂ liegt. Dies wird durch den experimentell bestimmten Wert der Dichte von $\rho_x = 10,813 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$ bestätigt.

Tab. 11: Berechnung der Röntgengichte D_X für GaPd₂, GaPd und Ga₃Pd₅. „M“ steht für die molare Masse der Formeleinheit.

Röntgengichte D_X für GaPd ₂ (Gitterparameter s. Abschnitt 3.6)		
Z = 4 V = 173,15 Å ³ N _A = 6,022137 · 10 ²³ mol ⁻¹	M _{Ga} = 69,723 g/mol M _{Pd} = 106,42 g/mol M _{Ga} + 2M _{Pd} = 282,56 g/mol	Z · M = 1130,24 g/mol V · N _A = 104,3 cm ³ /mol D _x = 10,837 g/cm³
Röntgengichte D_X für GaPd (Gitterparameter s. Abschnitt 3.5)		
Z = 4 V = 117,40 Å ³ N _A = 6,022137 · 10 ²³ mol ⁻¹	M _{Ga} = 69,723 g/mol M _{Pd} = 106,42 g/mol M _{Ga} + M _{Pd} = 176,14 g/mol	Z · M = 704,57 g/mol V · N _A = 70,9 cm ³ /mol D _x = 9,965 g/cm³
Röntgengichte D_X für Ga ₃ Pd ₅ (Gitterparameter s. Abschnitt 6.3.2.1)		
Z = 2 V = 230,66 Å ³ N _A = 6,022137 · 10 ²³ mol ⁻¹	M _{Ga} = 69,723 g/mol M _{Pd} = 106,42 g/mol 3M _{Ga} + 5M _{Pd} = 741,30 g/mol	Z · M = 1482,59 g/mol V · N _A = 138,9 cm ³ /mol D _x = 10,673 g/cm³

6.3.2 QX558

Die Züchtung des Kristalls QX558 hatte das Ziel, durch eine kontinuierliche Verringerung der Ziehgeschwindigkeit von anfänglich 0,15 mm/h auf 0,05 mm/h, die Bildung von Einschlüssen der Nährlösung zu unterbinden.

Kurz vor dem Ende des Experiments wurde für das Temperaturkorrekturprogramm eine größere Abkühlrate gewählt, um die sinkende Liquidustemperatur der Schmelze auszugleichen und eine damit verbundene Durchmesser verringering des Kristalls zu vermeiden. Aufgrund dieser Korrektur nahm der Durchmesser des Kristalls sehr schnell zu. Als Folge kam es zu einem Kontakt zwischen Kristall und Schmelztiegel, was aufgrund der gegenläufigen Rotation von Kristall und Tiegel zum Abdrehen des Kristalls vom Keimhalter führte. Daraufhin versank der untere Teil des Kristalls in der Restschmelze (s. Abb. 67). Unter Anwendung einer Abkühlrate von -500 K/h wurde das Experiment auf Raumtemperatur abgekühlt, sodass ein Großteil des Kristalls gesichert werden konnte.

Während der Präparation von Probe 5 (s. Abb. 68) zeigte sich, dass der Kristall von sehr vielen Rissen durchzogen ist. Dabei handelt es sich vermutlich um Risse, die aufgrund thermoelastischer Spannungen entstanden, als der Kristall in die Schmelze fiel und anschließend rasch abgekühlt wurde. Die Orientierung der Risse erfolgt in Spaltrichtung nach (001). Dies zeigte sich, als während des Sägens von Probe 5 das Teilstück b (s. Abb. 68) entlang (001) gespalten ist.

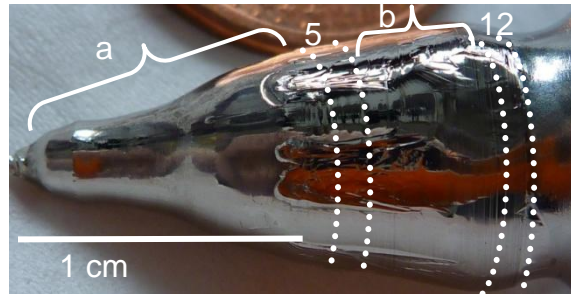
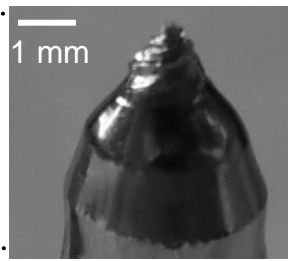


Abb. 67: Kristall QX558 mit Restschmelze direkt nach dem Züchtungsexperiment. Rechts oben: Spiralförmiger Rest des ehemaligen Keimkristalls.

Abb. 68: Übersicht der Probenpositionen im Kristall.

6.3.2.1 EPMA-Untersuchungen

Makroskopisch und mikroskopisch sind in Probe 5 keine Einschlüsse zu erkennen. Im BSE-Bild konnten ebenfalls keine Einschlüsse gefunden werden. Ein radiales EPMA-Messprofil über Probe 5 über eine Distanz von ca. 9 mm ergab eine durchschnittliche Zusammensetzung von $34,0 \pm 0,3$ at% Gallium und $66,0 \pm 0,3$ at% Palladium, was der Phase GaPd_2 entspricht. Die homogene Verteilung der Messwerte (s. Abb. 69) bestätigt den visuellen Befund einer einschlussfreien Probe. Dies bedeutet, dass der Kristall bis zur Position von Probe 5 frei von Einschlüssen ist.

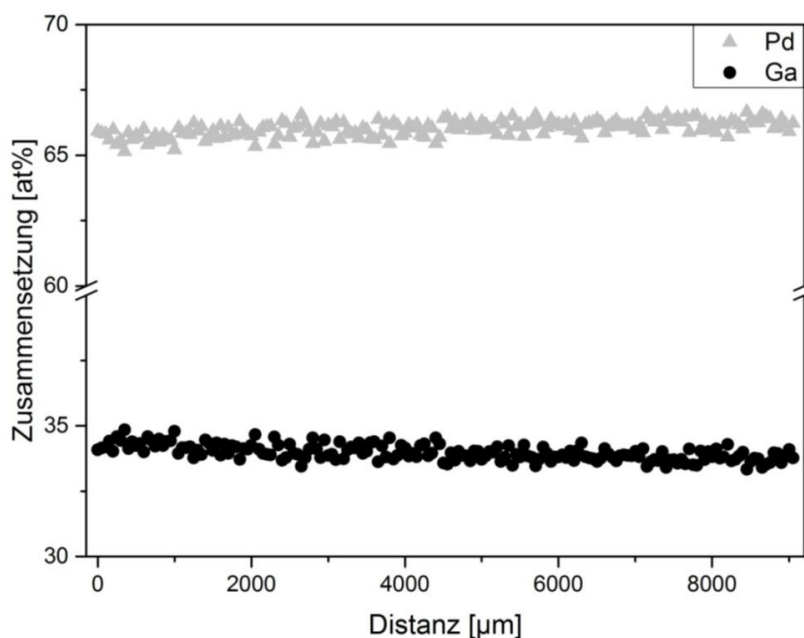


Abb. 69: Linienprofil über den gesamten Durchmesser der Probe 5 von QX558.

Für die Untersuchung des mittleren Kristallabschnitts wurde aus Teilstück b eine (100)-Probe (QX558_1b) parallel zur Ziehrichtung [001] präpariert. Der zuerst gewachsene Bereich der Probe weist visuell (lichtoptisch und BSE-Bild) keine Einschlüsse auf. Im unteren Bereich zeigen sich im BSE-Bild zunehmend lamellenartige Unterschiede in der Intensität der rückgestreuten Elektronen. Diese sind senkrecht zur Wachstumsrichtung (\perp [001]) angeordnet und als dunkelgraue Linien mit einer Dicke $< 20 \mu\text{m}$ in den BSE-Bildern zu erkennen (s. Abb. 70 – 72). Am Rand der Probe gehen diese Lamellen in größere, dunkelgraue Bereiche über (s. Abb. 70 & 72).

EPMA-Punkt- und Linienmessungen in den Lamellen und den größeren Bereichen am Rand ergaben eine durchschnittliche Zusammensetzung von $36,8 \pm 0,6 \text{ at\%}$ Gallium und $63,2 \pm 0,6 \text{ at\%}$ Palladium. Diese Zusammensetzung entspricht im Phasendiagramm der Nachbarphase Ga_3Pd_5 [27]. Bei den hellen Bereichen handelt es sich wiederum um GaPd_2 . Zur Untersuchung der räumlichen Anordnung der Lamellen wurde aus Teilstück b eine (010)-Probe (QX558_2b) präpariert. Es zeigt sich, dass die Lamellen senkrecht zur Wachstumsrichtung [001] verlaufen. Somit handelt es sich bei den Lamellen um alternierende Lagen aus GaPd_2 und Ga_3Pd_5 , senkrecht zu [001].

Ein räumlich hochaufgelöstes Messprofil über zwei benachbarte Ga_3Pd_5 -Lamellen mit Dicken von 8 bzw. $10 \mu\text{m}$ (s. Abb. 72) zeigt eine scharfe Phasengrenze zwischen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 (s. Abb. 73). Die graduelle Änderung der Zusammensetzung, hin zu höheren Ga- und geringeren Pd-Gehalten mit zunehmender Messdauer (Linienlänge), ist einer Gerätedrift zuzuschreiben. Für die Ausbildung der Lamellen kann eine primäre Kristallisation von Ga_3Pd_5 aufgrund einer Züchtungstemperatur von $T > 1030 \text{ }^\circ\text{C}$, die oberhalb des Stabilitätsbereiches von Ga_3Pd_5 liegt (s. Abb. 6), in diesem Bereich des Kristalls ausgeschlossen werden. Im Hinblick auf die retrograde Löslichkeit im Stabilitätsbereich von GaPd_2 ist vielmehr davon auszugehen, dass es während des Abkühlvorgangs zu einer Festkörperentmischung kam. Dieser Prozess kann entweder durch einen Ausscheidungsprozess mit Keimbildung oder durch eine spinodale Entmischung beschrieben werden (s. Abschnitt 4.7.1 & 4.7.2). Eine ausführliche Diskussion des Entstehungsprozesses der Lamellen findet am Ende dieser Arbeit statt.

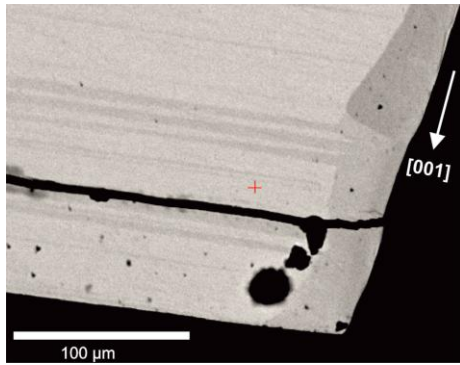


Abb. 70: Später gewachsener Bereich der Probe QX558_1b (100). Zu sehen sind Ga_3Pd_5 -Lamellen und Körner am rechten Rand der Probe.

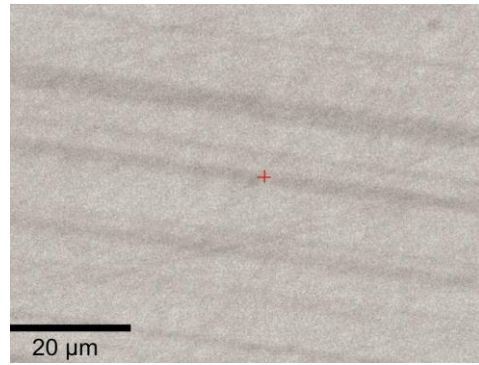


Abb. 71: Vergrößerung eines Bereichs mit deutlich ausgebildeten Ga_3Pd_5 -Lamellen in einer GaPd_2 -Matrix.

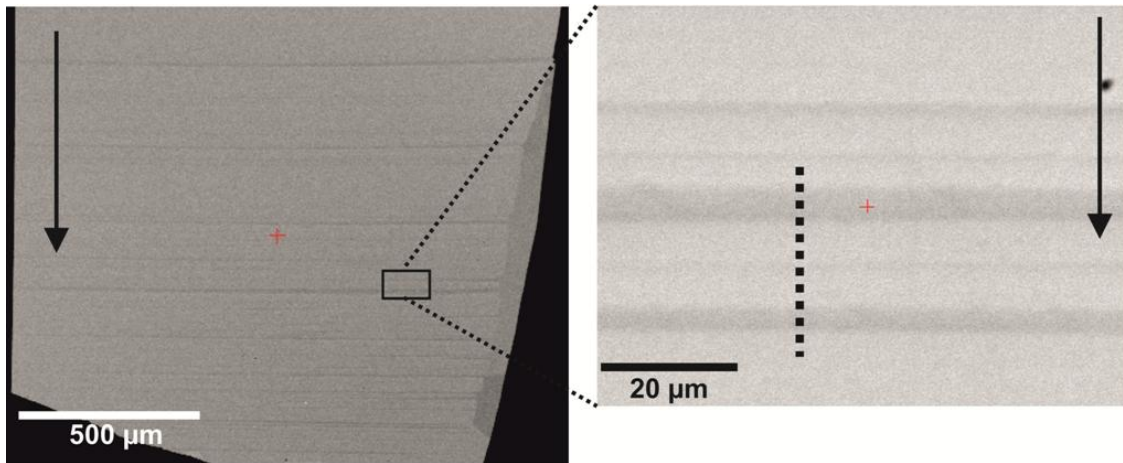


Abb. 72: Links: Übersicht über den heterogenen Bereich der (010)-Probe mit Lamellen senkrecht zur Wachstumsrichtung (Pfeile) [001]. Rechts: Vergrößerung des Bereichs in dem hochaufgelöste Linienprofile mit der Elektronenstrahlmikrosonde gemessen wurden. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Position des Linienprofils, dessen Ergebnis in Abb. 73 graphisch dargestellt ist.

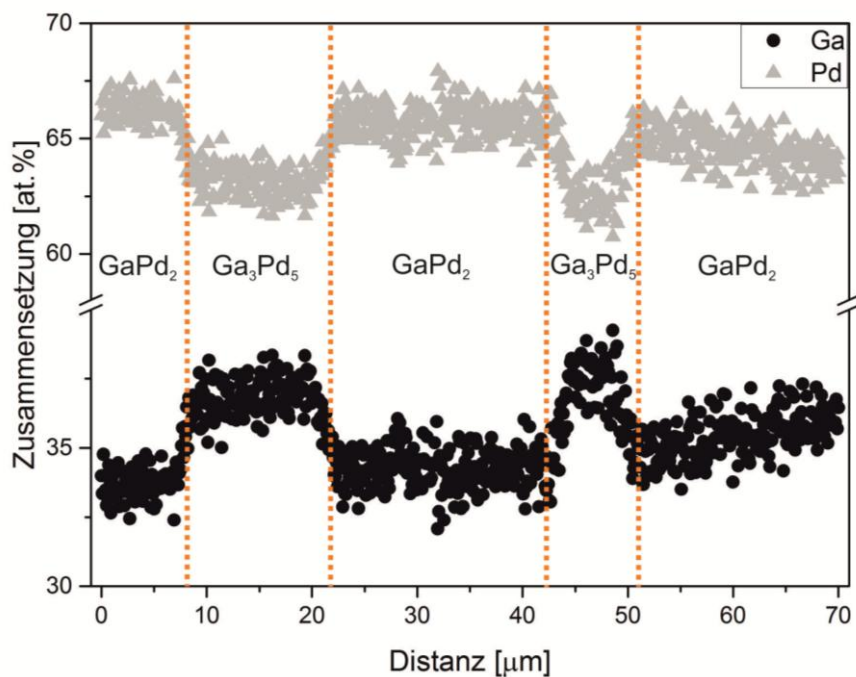


Abb. 73: Ergebnis einer hochaufgelösten Linienmessung parallel der Wachstumsrichtung [001] durch ein großes Lamellenpaar. Es ist deutlich ein scharfer Phasenübergang zwischen den alternierenden Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 zu erkennen.

Für eine Untersuchung des zuletzt gewachsenen Bereichs von Kristall QX558 wurden zwei weitere Proben präpariert: Probe 12 senkrecht zur Wachstumsrichtung und ein Längsschnitt durch den abschließenden Bereich des Kristalls, der in der Restschmelze eingebettet ist. Es ist zu beobachten, dass mit zunehmender Experimentdauer die Häufigkeit der Ga_3Pd_5 -Lagen zunimmt, bis schließlich kein Wechsel mehr zwischen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 nachweisbar ist. Der unterste Bereich des Kristalls besteht komplett aus Ga_3Pd_5 . Dies ist damit zu erklären, dass während des Experiments die peritektische Temperatur (1030°C [27]) unterschritten wurde und die Nachbarphase Ga_3Pd_5 auskristallisieren konnte.

6.3.2.2 Laue-Verfahren

Für die Erstellung von Laue-Diffraktogrammen wurde aus dem phasenreinen Ga_3Pd_5 -Bereich eine würfelförmige Probe präpariert. Die Laue-Rückstrahl-Aufnahmen von Ga_3Pd_5 wurden anschließend mit Aufnahmen der Phase GaPd_2 verglichen.

Die Diffraktogramme der Phase GaPd_2 sind in Abb. 74, die der Phase Ga_3Pd_5 in Abb. 75, zusammen mit simulierten Diffraktogrammen für alle drei Raumrichtungen, [001], [010] und [100], dargestellt. Für die Simulationen wurde das Programm *Laue-Pt* [86] verwendet.

Es zeigen sich jeweils markante Unterschiede in den Intensitätsverteilungen. Die Laue-Aufnahmen konnten daher eindeutig der jeweiligen Phase zugeordnet werden.

Die teilweise Ähnlichkeit der Diffraktogramme beider Proben lässt sich aufgrund ähnlicher Gitterparameter und des gleichen Kristallsystems (orthorhombisch) der beiden Phasen begründen (s. Tab. 12). Die Gitterkonstanten a beider Phasen ($a(\text{GaPd}_2) \approx a(\text{Ga}_3\text{Pd}_5)$) und die Gitterkonstanten b von GaPd_2 und c von Ga_3Pd_5 ($b(\text{GaPd}_2) \approx c(\text{Ga}_3\text{Pd}_5)$) sind nahezu gleich groß (Fehlpassung $< 1\%$). Dies erlaubt eine 2-dimensionale Grenzflächenzelle gemäß:

$$(001) \text{GaPd}_2 \parallel (010) \text{Ga}_3\text{Pd}_5 .$$

Somit können beide Phasen in kohärenter Weise, nahezu ungestört, nebeneinander vorliegen. Eine Ausbildung alternierender Lamellen beider Phasen wäre daher ohne signifikante Gitterstörungen, d.h. ohne wesentlichen zusätzlichen Energiebeitrag, realisierbar.

Tab. 12: Übersicht über die Gitterparameter der Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 . Die Pfeile markieren die Paare der Gitterparameter, welche sehr gut übereinstimmen.

	GaPd_2 [36]	Ga_3Pd_5 [25]
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pbam</i>
Gitterparameter		
<i>a</i>	5,48 Å	5,42 (1) Å
<i>b</i>	4,06 Å	10,56 (1) Å
<i>c</i>	7,79 Å	4,03 (1) Å

Laue-Diffraktogramme von GaPd_2

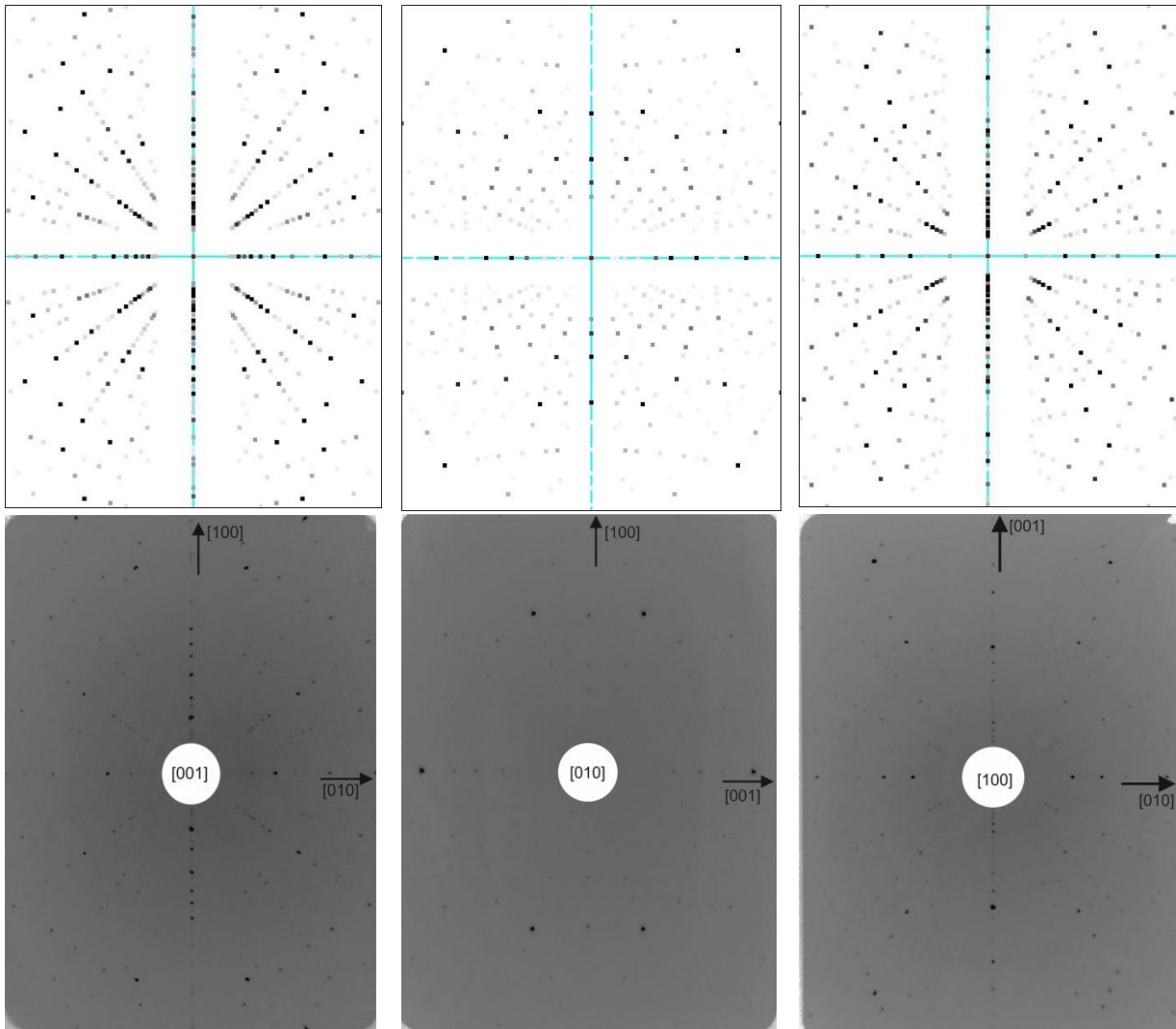


Abb. 74: Simulierte (oben) und gemessene (unten) Laue-Diffraktogramme der Phase GaPd_2 , jeweils Primärstrahl parallel in [001], [010] bzw. [100]-Richtung.

Laue-Diffraktogramme Ga_3Pd_5

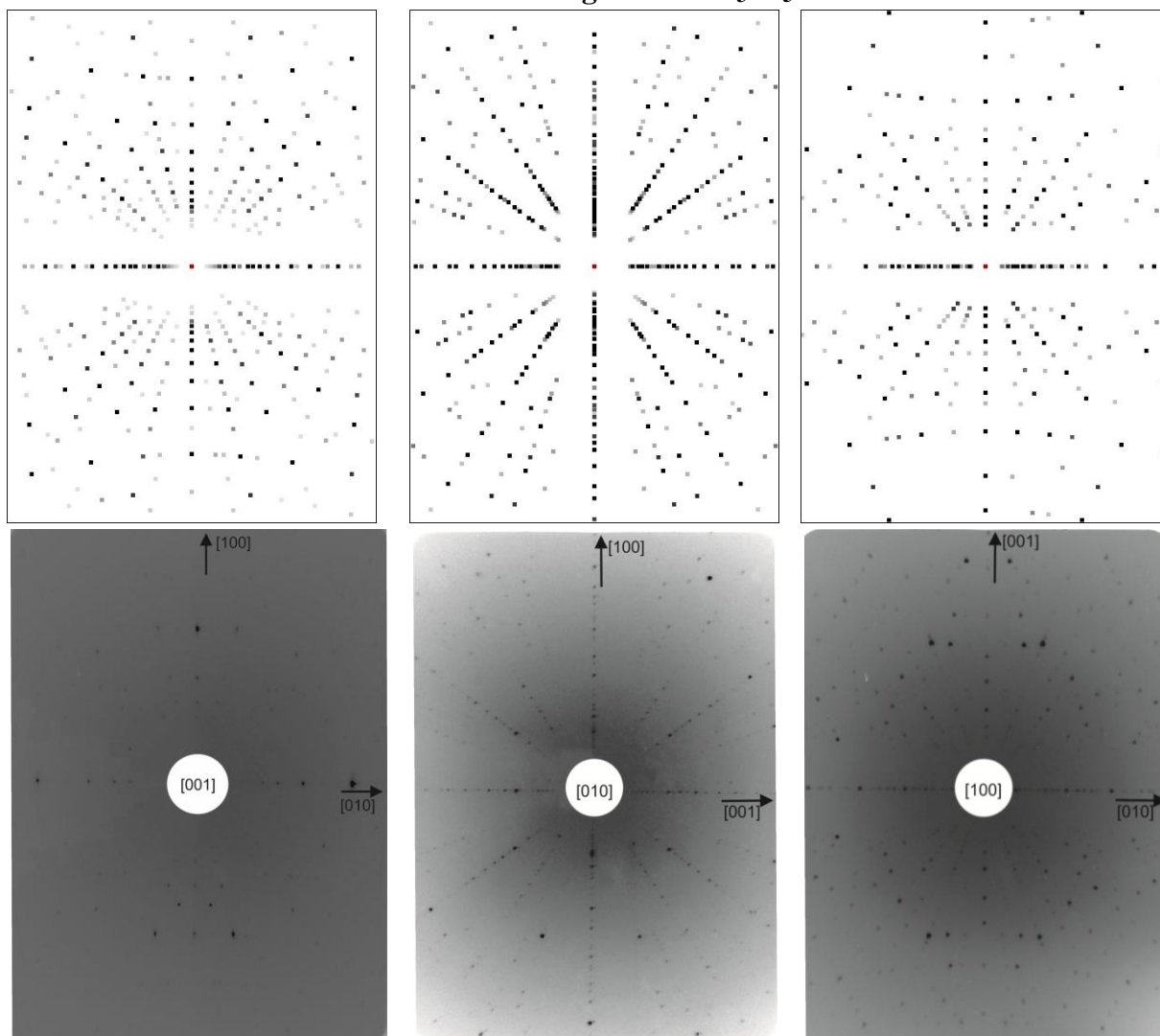


Abb. 75: Simulierte (oben) und gemessene (unten) Laue-Diffraktogramme der Phase Ga_3Pd_5 , jeweils Primärstrahl parallel in $[001]$, $[010]$ bzw. $[100]$ -Richtung.

6.3.2.3 XRD-Untersuchung

Zur Bestimmung der Gitterparameter wurde aus dem unteren Teil des Kristalls eine phasenreine Ga_3Pd_5 -Probe präpariert. Diese wurde zunächst gemörsert und anschließend bei 800 °C unter Argonatmosphäre für 12 Stunden getempert, um mechanisch induzierte Defekte auszuheilen (s. Abschnitt 6.3.1.2).

Für die Rietveld-Verfeinerung wurde das Strukturmodell von SCHUBERT et al. [25] verwendet. Deren Proben wurden, im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit gemessenen einkristallinen Material, in evakuierten Kieselglasampullen aus den Elementen erschmolzen, geglüht und anschließend abgeschreckt. Die Gitterparameter und Gütefaktoren der Rietveld-Verfeinerung sind in Tab. 13 zusammengefasst. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Daten von SCHUBERT et al. [25].

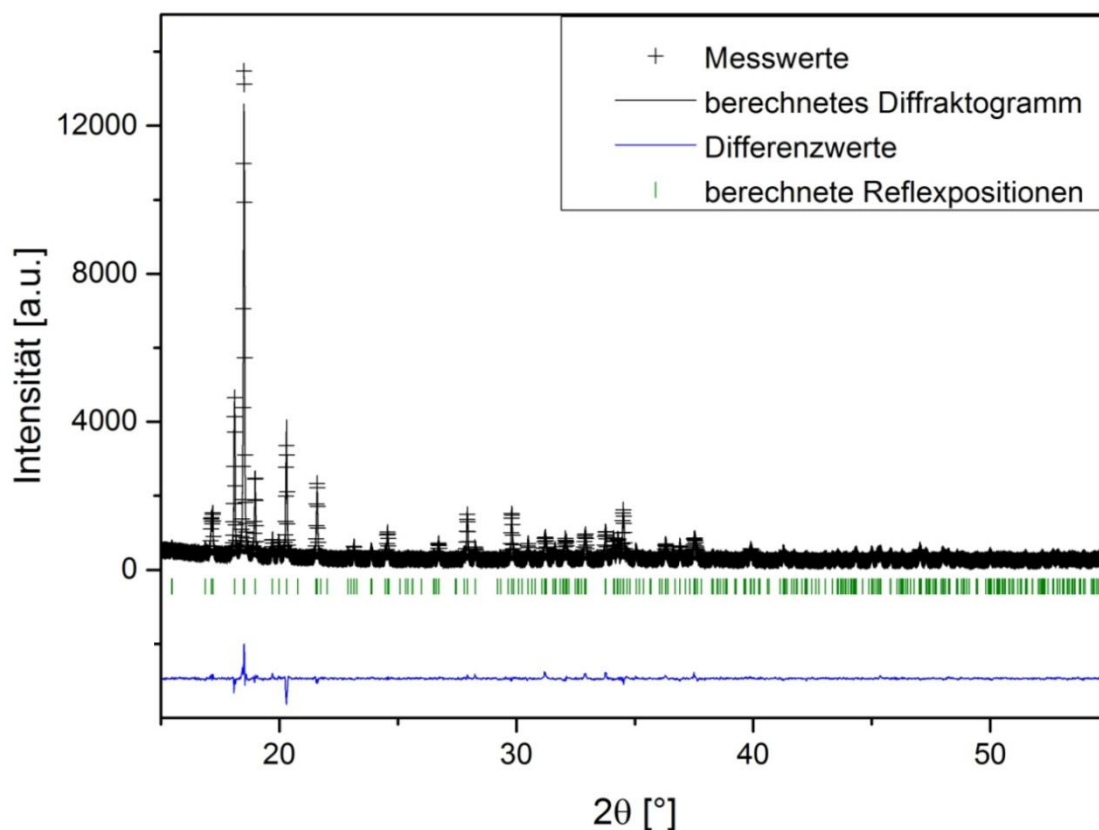


Abb. 76: Diffraktogramm nach der Rietveld-Verfeinerung des getemperten Ga_3Pd_5 -Pulvers. blau: Differenzkurve; Kreuze: experimentelle Messwerte; schwarze, durchgezogene Linie: Modell; senkrechte, grüne Balken: Bragg-Reflexe.

Tab. 13: Verfeinerte Gitter- und Qualitätsparameter der Probe QX558 Ga_3Pd_5 _temp.800

Probe: QX558 Ga_3Pd_5 _temp.800		Literaturwerte [25]
Raumgruppe	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>
<i>a</i>	5,4391 (1) Å	5,42 (1) Å
<i>b</i>	10,5508 (2) Å	10,56 (1) Å
<i>c</i>	4,0250 (1) Å	4,03 (1) Å
R_{wp}	14,2 %	
R_p	16,1 %	
R_e	12,33 %	
R_B	6	
χ^2	1,31	

6.3.3 DTA-Untersuchung

Zur Ermittlung der peritektischen Temperatur von Ga_3Pd_5 wurde eine phasenreine Probe aus dem unteren Teil des Kristalls entnommen. Diese wurde mit einer Aufheizrate von 5 K/min bis zu einer Temperatur von 1150 °C aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt (5 K/min). Für eine exakte Auswertung wird nur die Aufheizkurve herangezogen

In der Aufheizkurve (Abb. 77) ist bei einer Temperatur von 1027,8 °C ein endothermer Peak erkennbar. Dieser repräsentiert die Zersetzung von Ga_3Pd_5 zu GaPd_2 und Schmelze. Die Abkühlkurve zeigt drei exotherme Peaks, bei Temperaturen von 1026,4 °C, 981,4 °C und 768,6 °C. Dabei handelt es sich um die Kristallisation von Ga_3Pd_5 am peritektischen Punkt (1026,4 °C). Nach weiterer Abkühlung tritt am eutektischen Punkt (981,4 °C, Phasendiagramm ≈ 980 °C [28]) als weitere feste Phase Ga_5Pd_4 hinzu, aus der sich bei Unterschreiten

des eutektoiden Punktes die beiden Phasen GaPd und Ga₃Pd₅ entmischen. Die Kristallisation der beiden Phasen GaPd und Ga₃Pd₅ ist bei Unterschreitung des eutektoiden Punktes nicht auf der Abkühlkurve erkennbar (s. Abb. 77). Der exotherme Peak bei 768,6 °C kann weder auf die Kristallisation von Ga₃Pd₅ auf der palladiumreichen Seite von Ga₄Pd₅ erklärt werden, noch mit der Kristallisation von GaPd. Der exotherme Peak bei 768,6 °C kann daher mit einer deutlich unterkühlten Ga₄Pd₅-Phase in Verbindung gebracht werden. Der Zerfall von Ga₄Pd₅ und die Keimbildung von Ga₃Pd₅ und GaPd können viel später erfolgen, als bisher angenommen. Aufgrund dessen ist auch die Wärmetönung verzögert.

Die Abfolge der auftretenden Phasenumwandlungen bestätigt das Phasendiagramm von OKAMOTO [27], sowie die Untersuchung der Einschlüsse von Kristall QX552. Dort konnte anhand der internen Struktur und Zusammensetzung der Einschlüsse deren Bildung rekonstruiert werden [83].

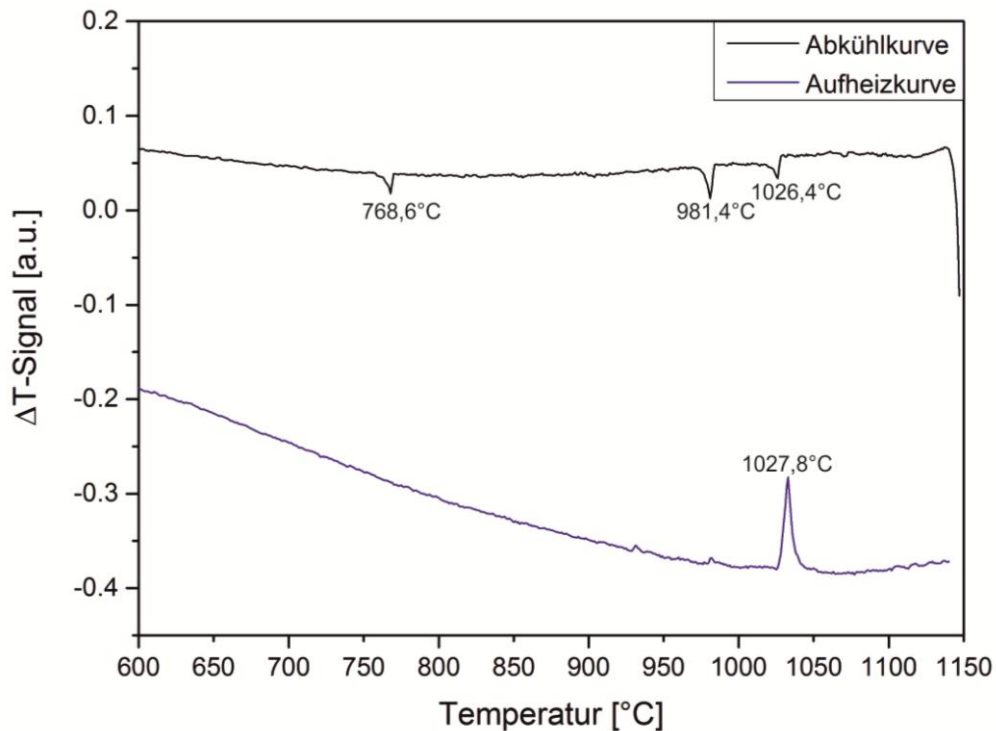


Abb. 77: DTA-Aufheiz- (blau / unten) und Abkühlkurve (schwarz / oben) von einer Ga₃Pd₅-Probe. Ausgewertet wurde der endotherme Peak (onset) bei 1027,8 °C. Die Zersetzungstemperatur von Ga₃Pd₅ liegt auf der Aufheizkurve bei 1027,8 °C. Die Abkühlkurve zeigt die Wärmetönungen bei der Kristallisation von Ga₃Pd₅, Ga₄Pd₅ und GaPd.

6.3.3.1 Dichtebestimmung

Um den Einfluss der Ga₃Pd₅-Lamellen auf die Massendichte des Kristalls zu überprüfen, wurde die Dichte der Probe (QX558_2b_2) aus dem Teilstück 2b gemessen. Die Dichte der Probe beträgt $\rho_x = 10,77 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$. Durch die Ga₃Pd₅-Lamellen ist, wie erwartet, die experimentell bestimmte Dichte geringer als die Massendichte von reinem GaPd₂, da Ga₃Pd₅ eine geringere Dichte aufweist als die Phase GaPd₂ (s. Tab. 12).

6.3.4 QX571

Um zu klären, ob die Position der Lamellen in QX558 experimentell bedingt ist oder kristallographisch erklärt werden kann, wurde im nachfolgenden Experiment eine parallel zu den Lamellen stehende Keimorientierung von $[010]$ gewählt.

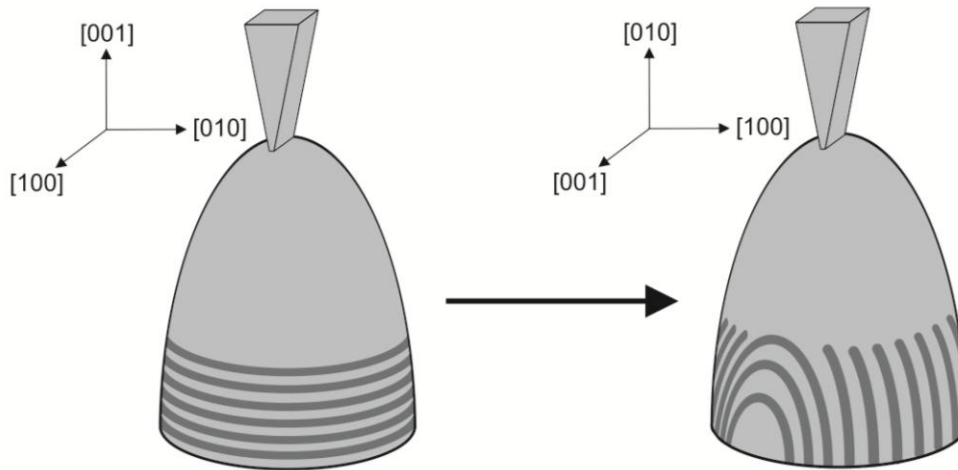


Abb. 78 Links: Position der Lamellen in einem in $[001]$ -Richtung gezüchteten GaPd_2 -Kristall. Rechts: Erwartete Lage der Lamellen wenn der Kristall in $[010]$ -Richtung gezüchtet wird.

Bei einer kristallographisch bedingten Bildung der Lamellen sollte sich deren Lage im Kristall in gleicher Weise ändern, wie die Züchtungsrichtung geändert wurde (Drehung um 90°). In Abb. 78 ist die Lage der Lamellen bei Züchtung in $[001]$ -Richtung (QX558) sowie die erwartete Position der Lamellen bei Züchtung in $[010]$ -Richtung (QX571) schematisch dargestellt.

Abb. 79 zeigt den in $[010]$ -Richtung gezüchteten Kristall direkt nach dem Experiment (zusammen mit Keimhalter und dem darin befestigten Keim). Die Positionen der einzelnen, aus dem Kristall präparierten Proben sind darin gekennzeichnet. Der Kristall wies zwei deutlich erkennbare Facetten auf, die in Richtung $\{001\}$ indiziert werden konnten (Abb. 80). Zur Vermeidung von Einschlüssen im Kristall wurde zum einen eine palladiumreichere Ausgangszusammensetzung gewählt (s. Tab. 1), um eine höhere Liquidustemperatur zu erreichen (höhere Temperaturen = verbesserter Materialtransport). Zum anderen wurde die Ziehgeschwindigkeit stufenweise von $0,05 \text{ mm/h}$ auf $0,025 \text{ mm/h}$ reduziert, um den Materialtransport an der Phasengrenze zu unterstützen.

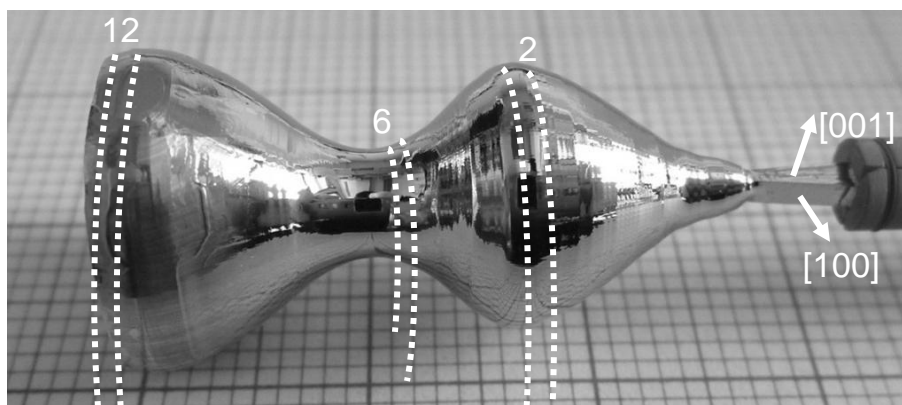


Abb. 79: QX571 und Position der Proben im Kristall.

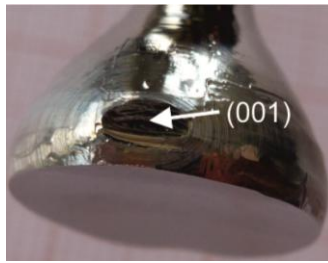


Abb. 80: (001)-Facette am unteren Ende des Kristalls.

6.3.4.1 EPMA-Untersuchungen

Anhand bisheriger Ergebnisse ist davon auszugehen, dass die Ausbildung von Einschlüssen und Lamellen nur im galliumreicheren, zuletzt gewachsenen Abschnitt der Kristalle auftritt. Daher wurde Probe 12 gezielt aus dem unteren Bereich des Kristalls präpariert (s. Abb. 79), um diese auf das Vorhandensein von Einschlüssen und Lamellen hin zu untersuchen.

Im BSE-Bild sind, aufgrund der veränderten Experimentbedingungen, keine Einschlüsse zu erkennen. Deutlich erkennbar sind viele helle, sehr dünne ($\leq 5 \mu\text{m}$) Lamellen die sich, in unterschiedlichen Abständen zueinander, über die gesamte Probenoberfläche erstrecken. Die Anordnung der Lamellen entspricht der erwarteten Lage, wenn davon ausgegangen wird, dass sich diese parallel [010] weiter in den Kristall hinein fortsetzen. Dies unterstützt die Annahme eines kohärenten Wachstums und bedeutet, dass die Position der Lamellen nicht von der vertikalen Ziehgeschwindigkeit abhängt. Vielmehr ist dies mit der guten Übereinstimmung der Gitterparameter und dem daraus resultierenden kohärenten Wachstum zu begründen.

Es wurden mehrere hochaufgelöste Messprofile in einer ca. $4 \mu\text{m}$ breiten Lamelle gemessen. Aufgrund der geringen Dicke der Lamellen, war es vermutlich nicht möglich, ausschließlich die Lamelle zu messen. Dies ist mit dem Anregungsvolumen des Elektronenstrahls der Mikrosonde zu erklären, welches breiter ist als die Dicke der Lamellen. Daher wurde auch die umgebende Matrix der Lamellen vom Elektronenstrahl detektiert. Das Ergebnis ist in Abb. 82 graphisch dargestellt. Zu sehen ist eine geringfügige Anreicherung an Gallium im Bereich der weißen Lamelle. Die chemische Zusammensetzung entspricht dort $35,6 \pm 0,4 \text{ at\% Ga}$ und $64,4 \pm 0,4 \text{ at\% Pd}$. Die im BSE-Bild dunkle Matrix, welche direkt an die weiße Lamelle angrenzt, besitzt eine durchschnittliche Zusammensetzung von $34,1 \pm 0,3 \text{ at\% Ga}$ und $65,9 \pm 0,3 \text{ at\% Pd}$. Dies entspricht laut Phasendiagramm [27] der Phase GaPd_2 .

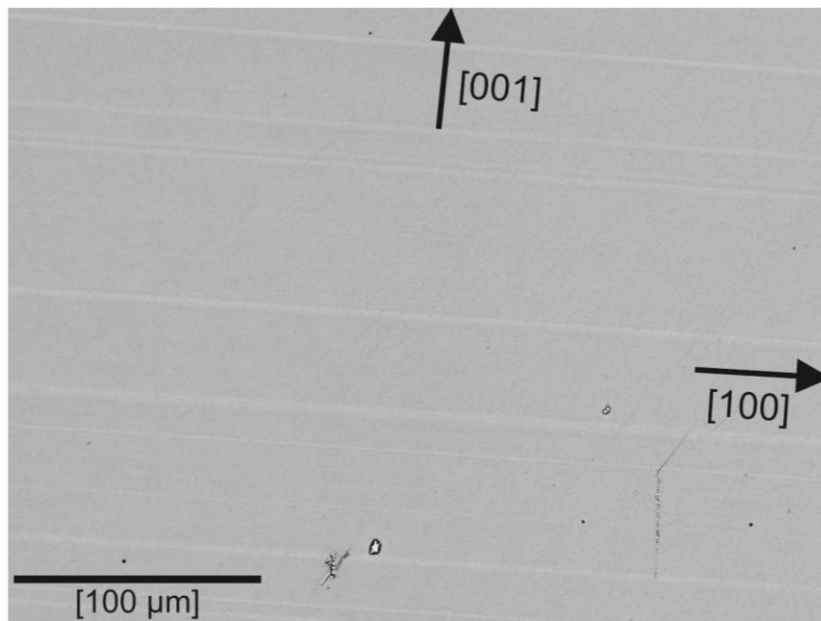


Abb. 81: BSE-Bild der Probe 12. Zu erkennen sind viele weiße, dünne ($\leq 5 \mu\text{m}$) Lamellen in unterschiedlichen Abständen zu einander.

Aufgrund des Ergebnisses könnte es sich bei den weißen Lamellen nicht um jeweils eine einzige Lamelle handeln, sondern um eine Anreicherung mehrerer, sehr dünner Lamellen. Dies könnte den abnehmenden Ga-Gehalt der Lamelle (s. Abb. 82) im Linienprofil erklären. Im BSE-Bild ist bei allen Lamellen auf einer Seite eine abnehmende Helligkeit zu beobachten. Dies kann mit dem niedrigeren Ga-Gehalt der Linienmessungen korreliert werden.

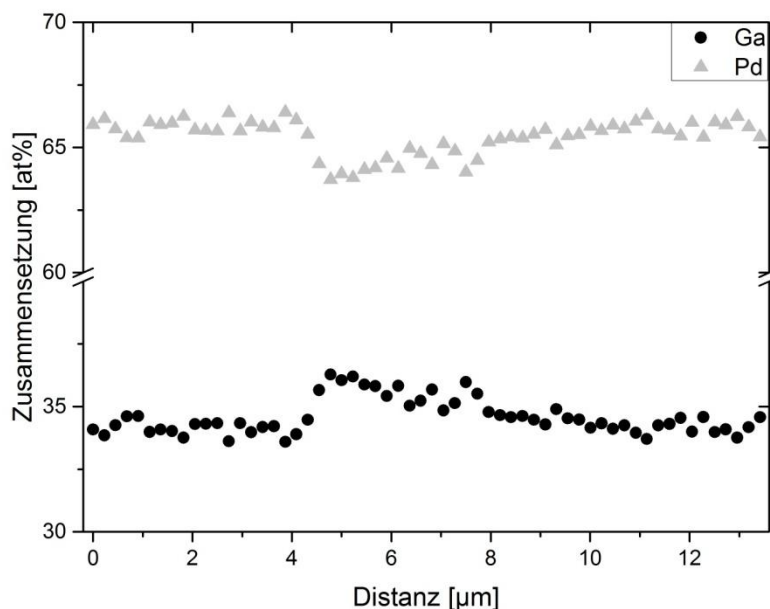


Abb. 82: Hochauflöstes Messprofil senkrecht zu einer weißen Lamelle der Probe 12. Die Matrix (links und rechts von der Lamelle) entspricht GaPd_2 . Die Lamelle im zentralen Bereich weist hingegen nur eine geringfügige Ga-Anreicherung auf.

Da die weißen Lamellen galliumreicher sind als die umgebende GaPd_2 -Matrix, sollte die Intensität der rückgestreuten Elektronen im BSE-Bild abnehmen, da Gallium eine geringere Atommasse besitzt als Palladium. Als leichteres Element ist ein dunklerer BSE-Kontrast im Vergleich zu palladiumhaltigen Phasenanteilen zu erwarten (s. Lamellen in QX558). Warum dies im Fall der Lamellen in Scheibe 12 nicht zutrifft, konnte bisher nicht geklärt werden.

6.3.4.2 Temperexperimente mit kristallinen Proben

Um mehr Hinweise auf den Entmischungsmechanismus der Lamellen zu erhalten, wurden für Temperexperimente aus Probe 12 (s. Abb. 79) kleine, würfelförmige Proben präpariert.

Diese wurden anschließend bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich lange getempert und durch freies Abkühlen abgeschreckt. Ziele der Temperexperimente waren folgende Fragen: (a) Ab welcher Temperatur sind die Lamellen nicht mehr zu beobachten? Dies würde Rückschlüsse auf deren Bildungstemperatur während des Züchtungsvorgangs erlauben. (b) Ist in einem bestimmten Temperaturbereich eine Verbreiterung bestehender Lamellen möglich? (c) Ist es möglich die dünnen weißen Lamellen in graue Lamellen zu entmischen? In QX558 zeigen die Ga_3Pd_5 -Lamellen dunkle BSE-Intensitäten.

Die Triebkraft für eine Entmischung der beiden Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 in dem gezüchteten Kristall ist der retrograde Stabilitätsbereich der Phase GaPd_2 bei abnehmenden Temperaturen, unterhalb des Peritektikums bei $1027,8\text{ °C}$. Daher wurde für das Temperexperiment ein Temperaturbereich zwischen 750 und 960 °C gewählt.

Die Durchführung der Temperexperimente erfolgte in drei Etappen, im Folgenden als Temperexperiment 1 – 3 bezeichnet (s. Tab. 14). Für die Temperexperimente 1 & 2 wurden jeweils drei Proben in eine Temperkassette aus AlSint platziert (s. Abb. 83).

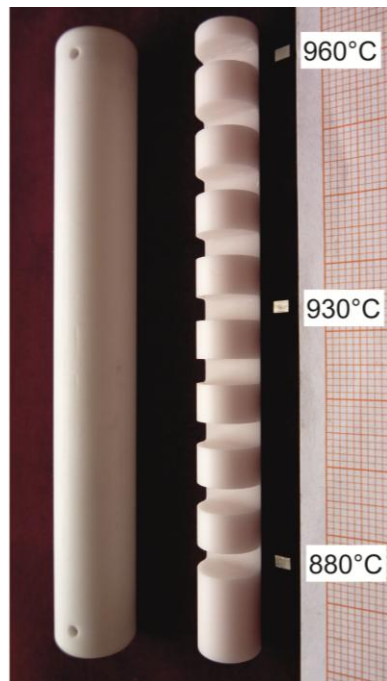


Abb. 83: Platzierung der Proben (2, 3, 4) in einer Keramikassette. Die Kassette wurde anschließend unter Argonatmosphäre in einer Kieselglasampulle eingeschmolzen und senkrecht in einem Rohrofen platziert.

Diese wurde unter Argonatmosphäre bei leichtem Unterdruck in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen um, bei erhöhten Temperaturen, Normaldruck im Inneren der Ampulle zu erreichen. Entsprechend dem Temperaturprofil des senkrechten Ofens wurden die Ampullen in einer bestimmten Höhe darin platziert. Die geringste Temperatur befand sich jeweils am unteren Ende der Ampulle. Die Temperexperimente 1 & 2 dauerten jeweils drei Wochen. Für Temperexperiment 3 wurde Probe 7 ($\sim 765\text{ °C}$ bei Temperexperiment 2) einer Temperatur von $\sim 950\text{ °C}$ für weitere drei Wochen ausgesetzt. Sowie Probe 4 ($\sim 960\text{ °C}$ bei Temperexperiment 1) für eine Woche bei $\sim 750\text{ °C}$ und Probe 8 ($\sim 830\text{ °C}$ bei Temperexperiment 2) für drei

Wochen bei ~ 950 °C getempert. Im Unterschied zu den Temperexperimenten 1 & 2 wurden die Proben jeweils einzeln in unterschiedliche Ampullen eingeschmolzen und entsprechend dem Temperaturprofil des waagerechten Ofens auf einer bestimmten Position platziert.

Für die Untersuchung der Proben an der Elektronenstrahlmikrosonde wurde anschließend die (010)-Fläche der Proben poliert. Manche Proben wurden vor der Politur zudem am Auflichtmikroskop begutachtet.

Tab. 14: Reihenfolge der Temperexperimente („T-Exp.1“, „T-Exp.2“, „T-Exp.3“) mit Probenname, Temperaturbereich und Experimentdauer.

Probe	T-Exp.1 [°C]	T-Exp.2 [°C]	T-Exp.3 [°C]	Dauer [Wochen]
4	≈ 960	$\longrightarrow \approx 750$		3 / 1
3	≈ 930			3
2	≈ 880			3
9		≈ 880		3
8		≈ 830	$\longrightarrow \approx 950$	3 / 3
7		≈ 765	$\longrightarrow \approx 950$	3 / 3

6.3.4.3 Ergebnisse

(1) Temperexperiment 1

In den BSE-Bildern der Proben 2 – 4 sind deutlich horizontale Lamellen erkennbar (s. Abb. 84). In Probe 2 (getempert bei 880 °C) kam es zur Ausbildung deutlich sichtbarer, ≤ 20 μm dicker, dunkelgrauer Lamellen, die im Randbereich teilweise in dunkelgraue, breite Körner übergehen. Die Randkörner, wie auch die Lamellen, bestehen aus Ga_3Pd_5 (s. Abb. 84). Das Ergebnis einer Linienmessung (s. Abb. 85) durch eine Lamelle der Probe 2 ist in Abb. 86 dargestellt. Probe 3 (getempert bei 930 °C) zeigt ebenfalls dunkelgraue Lamellen, allerdings in deutlich geringer Anzahl und Dicke (< 5 μm). Probe 4 (getempert bei 960 °C) enthält weiße, dünne Lamellen und weist somit scheinbar keine Änderung der Lamellenstruktur und –anordnung, verglichen mit dem Ausgangszustand, auf. Bei geringeren Temperaturniedrigung zeigt sich zunächst eine Änderung des Elektronenrückstreuverhaltens der Lamellen (graue Lamellen), was für eine Änderung ihrer Zusammensetzung spricht. Ferner findet bei weiterer Temperaturerniedrigung eine Vergrößerung der Lamellen statt, sowie die Ausbildung großer Ga_3Pd_5 -Körner am jeweils linken und rechten Probenrand. Diese Bereiche zeigen wiederum unterschiedliche BSE-Intensitäten und somit vermutlich unterschiedliche kristallographische Orientierungen.

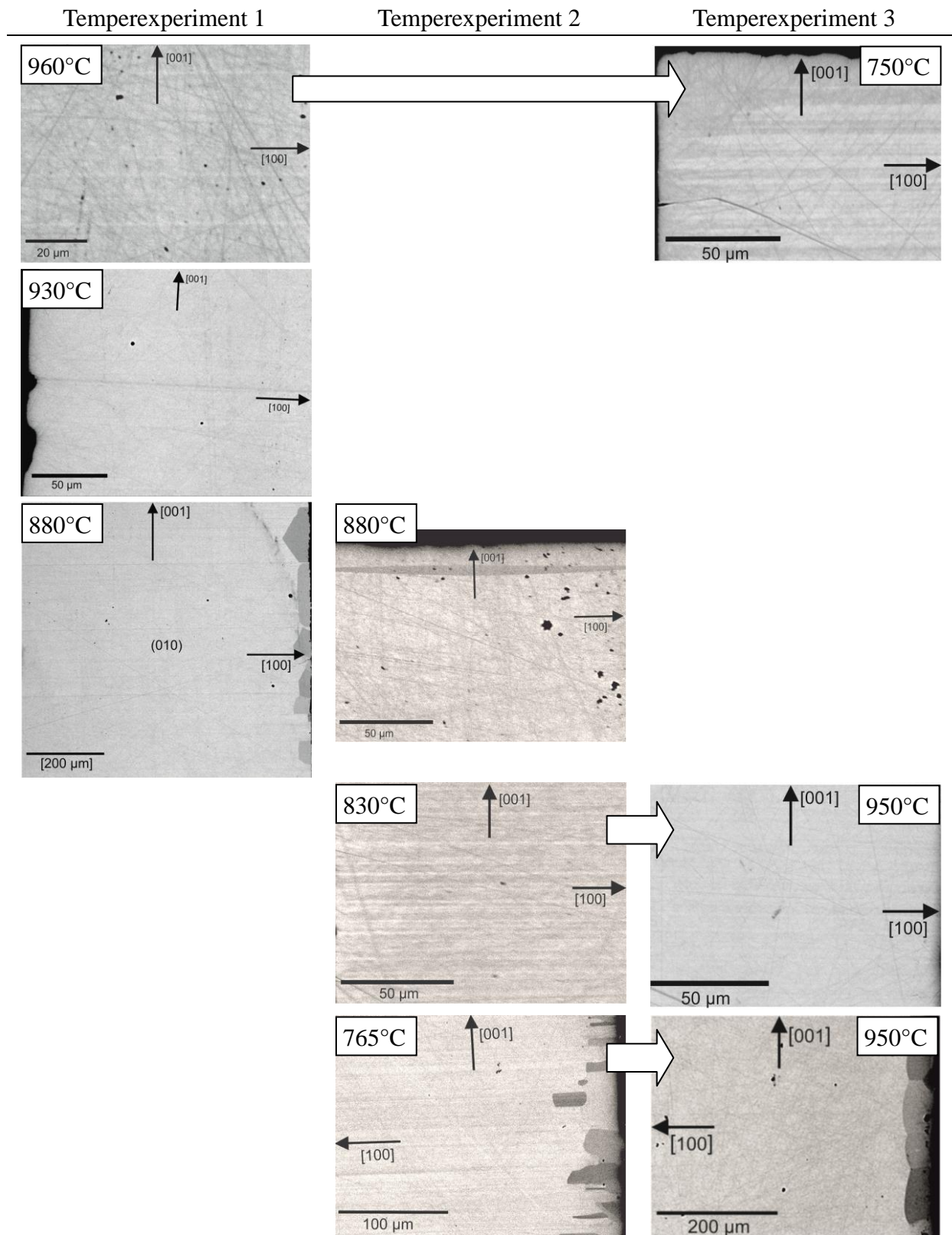


Abb. 84: Übersichtsdarstellung der BSE-Bilder aller Temperproben mit dazugehöriger Temperatur (s. Tab. 14).

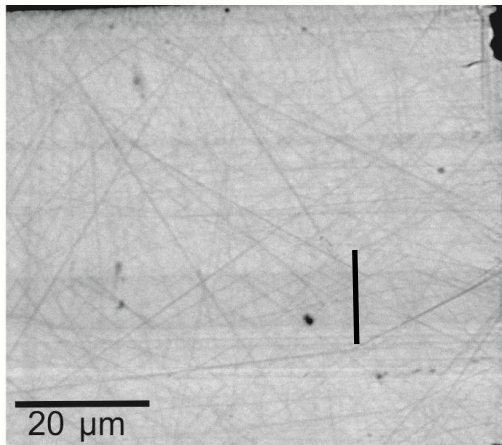


Abb. 85: BSE-Bild der Probe 2 mit gekennzeichneter Lage des Messprofils durch eine Ga_3Pd_5 -Lamelle .

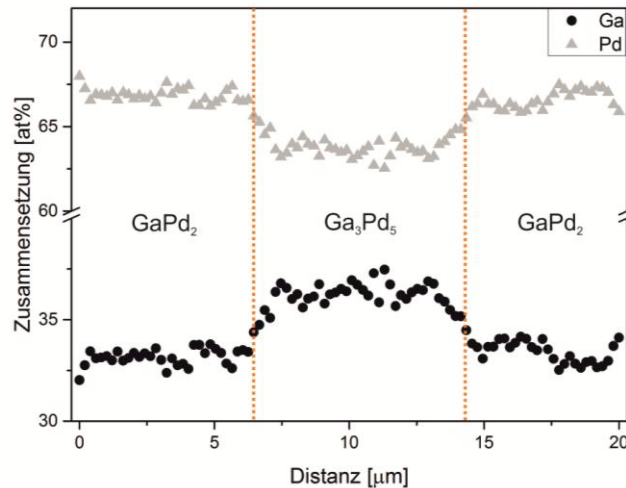


Abb. 86: Ergebnis des Messprofils aus Abb. 85.

(2) Temperexperiment 2

Aus Temperexperiment 1 kann gefolgert werden, dass zu tieferen Temperaturen hin die Entmischung der beiden Phasen begünstigt wird. Daher wurde für Temperexperiment 2 ein Temperaturbereich gewählt, der noch unterhalb des Temperaturbereichs von Temperexperiment 1 liegt. Die höchste Temperatur von Temperexperiment 2 entspricht dabei exakt der niedrigsten von Temperexperiment 1 (880 °C). Somit wurden Probe 2 und Probe 9 den nominell gleichen Bedingungen ausgesetzt.

Alle drei Proben wurden nach dem Tempern vor dem Poliervorgang unter dem Auflichtmikroskop untersucht. Auf der polierten (010)-Fläche von Probe 7 sind am Rand terrassenförmig angeordnete Stufen (Körner) erkennbar. In Richtung Probenmitte befinden sich auf der Oberfläche hingegen lamellenförmige, nicht durchgehende Linien (parallel [100]) mit einem erhöhten Relief (s. Abb. 87). Auf der gegenüberliegenden, unpolierten Seite ist ein unregelmäßiges, raues Muster erkennbar. Ein ähnliches, unregelmäßiges Muster weisen die vormals unpolierten Flächen der Proben 8 und 9 auf (s. Abb. 88, 89).

Durch die Temperaturen während des Tempervorgangs dampft Gallium von der Oberfläche der Probe ab. Dies wird als thermisches Ätzen bezeichnet, wodurch auf der Probenoberfläche grabenartige Vertiefungen an der einstigen Position der Ga-Atome entstanden sind (s. Abb. 87). Diese Abdampfstrukturen treten nur an der Probenoberfläche auf und setzen sich nicht weiter in das Innere der Probe fort. Die Form der Ätzmuster steht nicht in Verbindung mit den Lamellen in der Probe.

Anhand von BSE-Bildern sind in allen drei Proben Lamellen nachweisbar (s. Abb. 84). Probe 9 (getempert bei 880 °C) weist lediglich im oberen Bereich eine bis zu 25 µm dicke Lamelle aus Ga_3Pd_5 auf. In der restlichen Probe sind keine Lamellen zu beobachten. Probe 8 (getempert bei 830 °C) zeigt wiederum weiße, dünne Lamellen, ähnlich der Ausgangsprobe und Probe 4 (getempert bei 960 °C). Eine deutliche Entmischung ist in Probe 7 (getempert bei 765 °C) zu beobachten. Zusätzlich zu grauen Lamellen, sind wiederum große, eckige Körner (bis 100 µm Breite) am Rand der Probe gewachsen, die unterschiedliche BSE-Intensitäten aufweisen. Diese Anordnung bestätigt die Beobachtungen der Auflichtmikroskopie und entspricht in etwa dem Erscheinungsbild von Probe 2 (getempert bei 880 °C).

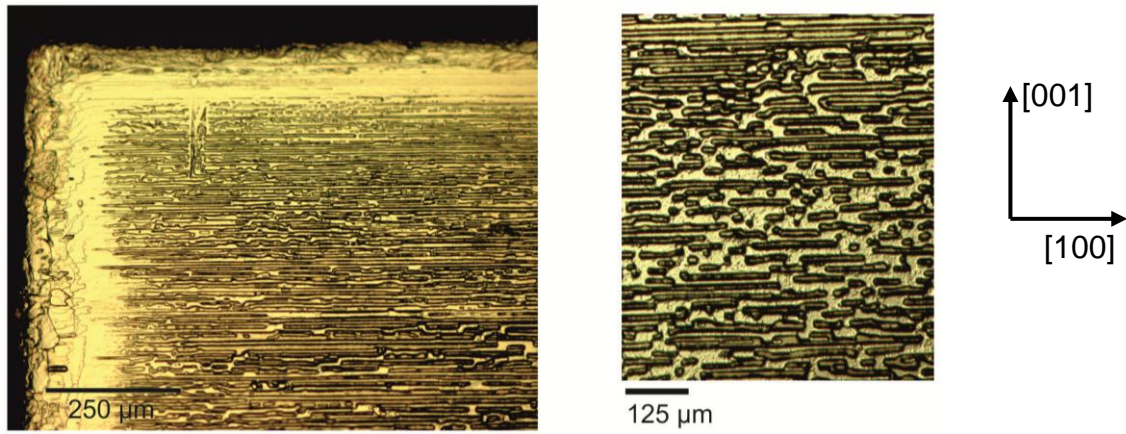


Abb. 87: Vormalig polierte (010)-Fläche der Probe 7 nach dem Temperexperiment 2 bei 765° C.

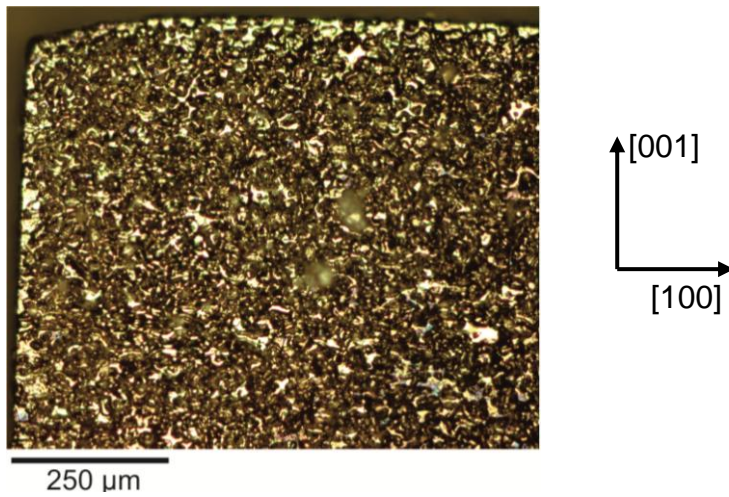


Abb. 88: Unpolierte Probenoberfläche der Probe 7 nach dem Temperexperiment 2 bei 765° C.

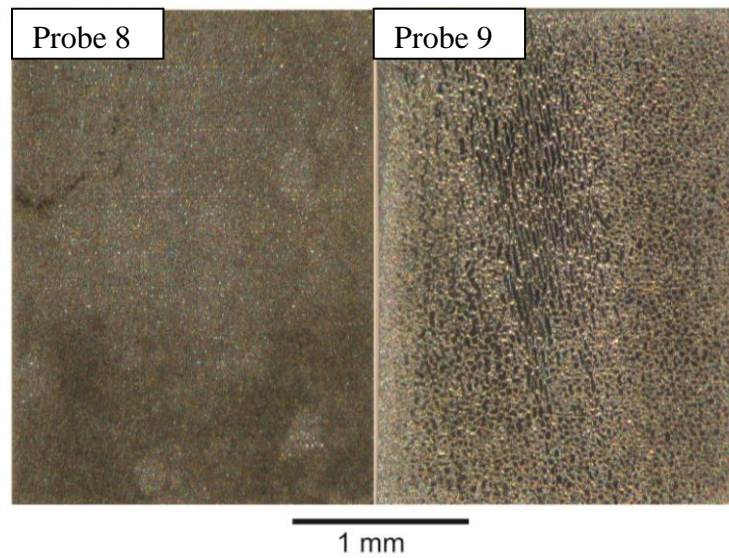


Abb. 89: Unpolierte Probenoberflächen der Proben 8 und 9 nach dem Temperexperiment 2 bei 765°C.

(3) Temperexperiment 3

Probe 4 wurde nach dem zusätzlichen Tempervorgang (getempert bei 750 °C, 1 Woche Temperdauer) zunächst am Auflichtmikroskop untersucht. Auf der vormals polierten Fläche (010) sind horizontale (parallel [100]) orientierte, lamellenartige Anordnungen von Abdampfstrukturen zu erkennen (s. Abb. 90). Auf der vormals unpolierten Rückseite sind ebenfalls Abdampfstrukturen erkennbar, die keiner bestimmten Orientierung folgen. Es ist bemerkenswert, dass häufig eine pseudo-hexagonale Form der Löcher zu beobachten ist. Im BSE-Bild zeigen sich graue, bis zu 25 µm breite Lamellen, die am Rand teilweise in größere Körner übergehen (s. Abb. 84). Die Lamellen, wie auch die Randkörner gehören der Phase Ga_3Pd_5 an.

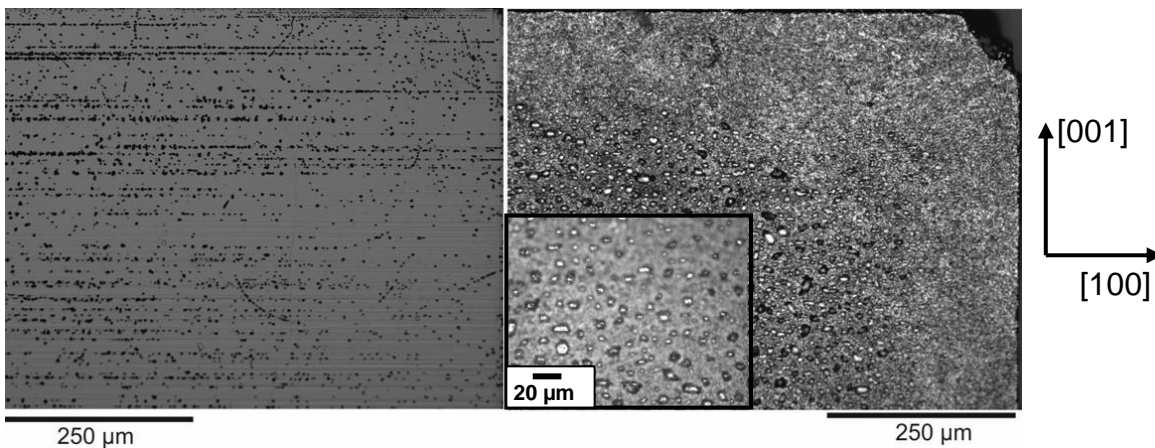


Abb. 90: Lichtoptisches Bild der Vorder- (links) und Rückseite (rechts) von Probe 4, nach einem zusätzlichen Tempervorgang bei 750 °C über eine Woche.

Das Tempern von Probe 7 bei 950 °C für drei Wochen sorgt für einen deutlichen Rückgang der Lamellen im Inneren der Probe, sodass sie im BSE-Bild nicht mehr zu erkennen sind. Die Form der Randkörner der Probe hat sich abgerundet. Einzelne Kristalle können wiederum über unterschiedliche BSE-Intensitäten unterschieden werden.

Nach einem weiteren Tempersschritt der Probe 8 bei 950 °C für drei Wochen sind nur noch vereinzelt dünne, weiße Lamellen zu erkennen. Aufgrund ihres geringen Durchmessers erbrachte eine Phasenbestimmung mittels EPMA keine eindeutigen Ergebnisse.

(4) Diskussion der Temperexperimente einkristalliner Proben

Anhand der Temperexperimente konnte gezeigt werden, dass mit abnehmender Temperatur (960 → 750 °C) eine zunehmende Entmischung in die beiden Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 auftritt. Dies wurde belegt durch eine Zunahme der Ga_3Pd_5 -Bereiche in Probe 4 nach dem zweiten Tempersschritt bei 750 °C, sowie mit der Abnahme, d.h. Teilauflösung der Lamellen in den Proben 7 und 8 nach dem zweiten Tempersschritt bei jeweils 950 °C. Aus den Beobachtungen bei Probe 7 und 8, sowie aus dem unveränderten Erscheinungsbild von Probe 4 nach dem ersten Tempersschritt lässt sich schließen, dass die ursprüngliche Bildungstemperatur der Lamellen oberhalb von 960 °C gelegen haben muss.

Eine Änderung der BSE-Intensitäten der Lamellen (weiß/grau) konnte durch die Temperversuche ebenfalls induziert werden. Die Änderung der Form der Ga_3Pd_5 -Einkristalle von Probe 7 nach dem zweiten Tempersschritt bei 950 °C ist thermodynamisch erklärbar. Bei

höheren Temperaturen nimmt die Stabilität der Phase Ga_3Pd_5 zugunsten von GaPd_2 ab. Eine Diffusion der Ga-Atome zurück in die Probenmitte wäre mit der erneuten Ausbildung von Ga_3Pd_5 -Lamellen verbunden. Einen energetisch günstigeren Zustand stellt daher die Ausbildung einer rundlichen Oberfläche der Ga_3Pd_5 -Einkristalle dar, weil damit die Oberflächenenergie der Phase minimiert werden kann. Offen bleibt die Interpretation von Probe 8, die ähnlich wie Probe 4 keine nennenswerte Änderung nach dem ersten Tempersschritt aufweist, allerdings bei einer um 115 K geringeren Temperatur getempert wurde. Ebenso offen bleiben muss die Frage, warum Probe 2 und Probe 9, die beide bei 880 °C für drei Wochen getempert wurden, unterschiedliche Strukturen aufweisen. Bemerkenswert ist, dass die Probe im jeweils kältesten Bereich der Ampulle (Probe 2 und Probe 7) große Ga_3Pd_5 -Lamellen und Randkörner ausbilden konnte. Die Bildung der Randkörner kann wiederum als eine Folge der Minimierung der Oberflächenenergie angesehen werden. Wenige, große Körner einer Phase sind thermodynamisch stabiler als viele, kleine Lamellen. Es kann angenommen werden, dass eine Diffusion der Ga-Atome zunächst zu einer Verbreiterung der Lamellen führt. Im weiteren Verlauf diffundieren die Ga-Atome weiter Richtung Rand der Probe um dort größere, homogene Bereiche der Phase Ga_3Pd_5 zu bilden.

Die Ausbildung der Ga_3Pd_5 -Körner am Rand der Probe ist mit dem derzeitigen Wissensstand nicht erklärbar. Die Oberflächenstrukturen auf den getemperten Proben deuten auf einen thermischen Ätzvorgang hin, bei dem Gallium aufgrund seines höheren Dampfdrucks im Vergleich zu Palladium vermutlich aus der Probe abgedampft ist. Dies widerspricht hingegen der Beobachtung der galliumreichen Ga_3Pd_5 -Körner.

6.3.4.4 Temperexperimente mit gepulverten Proben

Neben den Temperversuchen mit einkristallinen Proben wurden zeitgleich Experimente mit gepulverten Proben durchgeführt. Hierbei sollte überprüft werden, ob der Entmischungsvorgang der Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 mittels XRD belegbar ist.

Zu diesem Zweck wurden ebenfalls aus Probe 12 (mit GaPd_2 und Ga_3Pd_5 -Lamellen) drei kleine Proben präpariert und gemörsert. Anschließend wurden die Pulver unter Argonatmosphäre in Kieselglaskapillaren (Innendurchmesser 0,3 mm) eingeschmolzen, da die Pulverproben mehrfach in den Kapillaren getempert wurden.

Die Versuche wurden in drei unterschiedlichen Temperreihen durchgeführt. Temperreihe 1 untergliedert sich in sechs Versuche, bei denen die Proben bei höheren Temperaturen (700 - 1000 °C) unterschiedlich lange getempert wurden. Im Rahmen von Temperreihe 2 wurden die Proben in einem engen Temperaturbereich zwischen 700 – 750 °C getempert. Hierbei wurden vier Versuche durchgeführt. Für Temperreihe 3 wurden die reinen Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 zu gleichen Teilen gemischt. Die phasenreinen Ausgangsmaterialien stammen aus dem oberen (GaPd_2) sowie dem unteren Bereich (Ga_3Pd_5) des Kristalls.

Analog zu den Temperexperimenten mit einkristallinen Proben wurden Temperaturen unterhalb des ermittelten Peritektikums von 1027,8 °C (s. Abschnitt 6.3.3) gewählt. Die Dauer der einzelnen Temperversuche erstreckte sich von wenigen Stunden bis über mehrere Wochen.

(1) Temperreihe 1

Da sich die Ergebnisse der sechs Versuche teilweise ähneln, werden im Folgenden die beiden repräsentativsten Versuche vorgestellt – Versuch 1 und 4.

Versuch 1

Die Versuchsparameter für Versuch 1 der Temperreihe 1 sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Die Probe wurde in einem Temperaturbereich von 800 – 850 °C für unterschiedlich lange Zeiträume getempert. Nach jedem einzelnen Tempersschritt wurde ein Diffraktogramm aufgenommen.

Tab. 15: Versuchsparameter für Versuch 1-Temperreihe 1.

Temperreihe 1 - Messparameter Versuch 1, 20-Messbereich: 15-23°			
Probe	Tempersschritt	Temperatur [°C]	Dauer [h]
QX571_12_5_1	1A	800	4,5
	1B	800	19,5
	1C	850	24
	1D	850	24

In Abb. 91 ist das Diffraktogramm nach dem finalen Tempersschritt (1D) im Vergleich zu den Diffraktogrammen von GaPd_2 und Ga_3Pd_5 aufgetragen. Aus Abb. 91 (A) geht hervor, dass eine eindeutige Zuordnung zu einer der beiden Phasen nicht möglich ist. Vielmehr sind die stark verbreiterten Peaks der Probe 1D Peaküberlagerungen beider Phasen geschuldet

(s. Abb. 91 (B)). Dies spricht für das Vorkommen von GaPd_2 und Ga_3Pd_5 in den getemperten Probe. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen der einkristallinen Temperproben überein, bei denen in einem ähnlichen Temperaturbereich beide Phasen auftraten. Zusätzlich treten zwei weitere Peaks bei $2\theta = 19,3^\circ$ und $2\theta = 21,1^\circ$ auf, die weder der einen noch anderen Phase zugeordnet werden können. Darauf wird an späterer Stelle in diesem Abschnitt noch näher eingegangen.

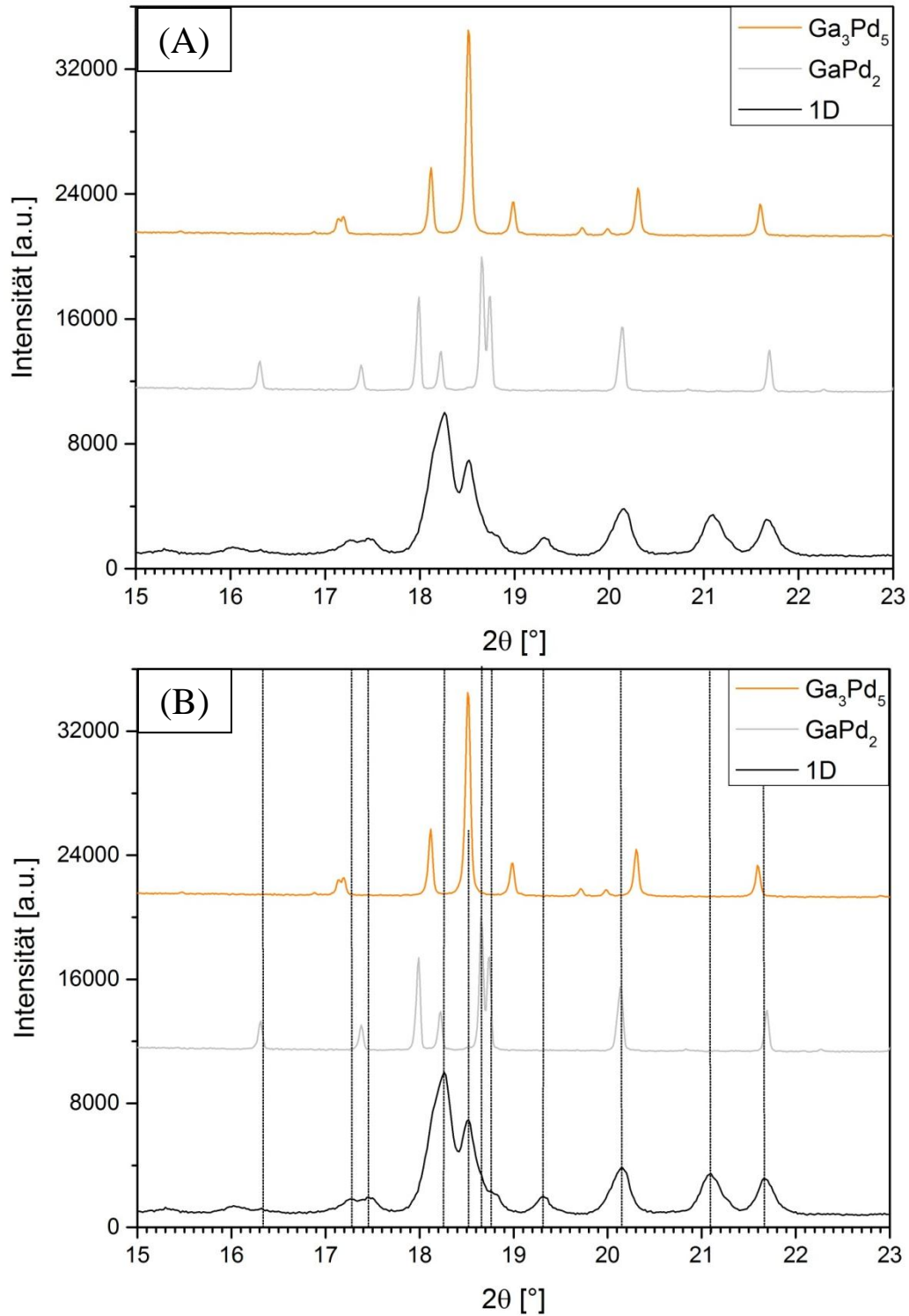


Abb. 91: (A) Diffraktogramm nach dem Temperschnitt 1D. Im direkten Vergleich dazu sind die Diffraktogramme von GaPd_2 und Ga_3Pd_5 geplottet. (B) Zuordnung der Peaks der Probe D zu GaPd_2 und Ga_3Pd_5 . Strahlung: $\text{MoK}\alpha_1$.

In den Diffraktogrammen der Proben 1A bis 1D treten die zusätzlichen Peaks bei $2\theta = 19,3^\circ$ und $2\theta = 21,1^\circ$ ebenfalls auf. Über die einzelnen Temperschnitte 1A-1D konnte beobachtet werden, wie die Intensität der Peaks weiter zunimmt, weshalb für die visuelle Auswertung nur der letzte Temperschnitt 1D aufgezeigt wird.

Versuch 4

Im Rahmen von Versuch 4 wurden insgesamt sieben aufeinanderfolgende Temperdurchgänge durchgeführt (Tab. 16). Der erste Temperdurchgang bei 850°C für 24 Stunden schließt an den letzten von Versuch 1 (1D) an. Im weiteren Verlauf wurde ein Temperaturbereich zwischen $700 - 1000^\circ\text{C}$, bei Versuchsdauern von 24 oder 140 Stunden, abgedeckt. Nach jedem Durchgang wurde wiederum ein Diffraktogramm gemessen.

Tab. 16: Versuchsparameter für Versuch 4-Temperreihe 1.

Temperreihe 1 - Messparameter Versuch 4, 2θ-Messbereich: $15-23^\circ$			
Probe	Temperschnitt	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Dauer [h]
QX571_12_10_1	4A	850	24
	4B	900	24
	4C	1000	24
	4D	900	24
	4E	700	140
	4F	800	140
	4G	900	140

In Abb. 92 sind die Diffraktogramme des ersten (4A) und des letzten (4G) Temperschnitts, vergleichend zu GaPd_2 dargestellt. Die Diffraktogramme der dazwischen durchgeführten Temperschnitte unterscheiden sich nicht von 4A und 4G.

Der Vergleich zu GaPd_2 (s. Abb. 92) zeigt deutlich, dass die Peaks von Versuch 4 der Phase GaPd_2 zugeordnet werden können. Im Gegensatz zu Versuch 1 sind keine weiteren Peaks zu beobachten. Es zeigt sich jedoch, dass hier eine deutliche Peakverbreiterung vorliegt. Dies könnte ein Hinweis auf eine beginnende Entmischung der Phasen Ga_3Pd_5 und GaPd_2 sein. Dennoch ist es erstaunlich, dass bei einer Tempordauer von 700°C keine größeren Unterschiede in der Peakverteilung zu beobachten sind, da bei den niedrigen Tempertemperaturen eine deutliche Entmischung in GaPd_2 und Ga_3Pd_5 zu erwarten war.

Eine Entmischung der Phasen hat in diesem Versuch nicht stattgefunden. Dies steht im Widerspruch zu den Temperversuchen an einkristallinen Proben. Eine Abnahme der Ga_3Pd_5 -Anteile bei höheren Temperaturen ($> 900^\circ\text{C}$) bestätigt hingegen vorhergehende Ergebnisse.

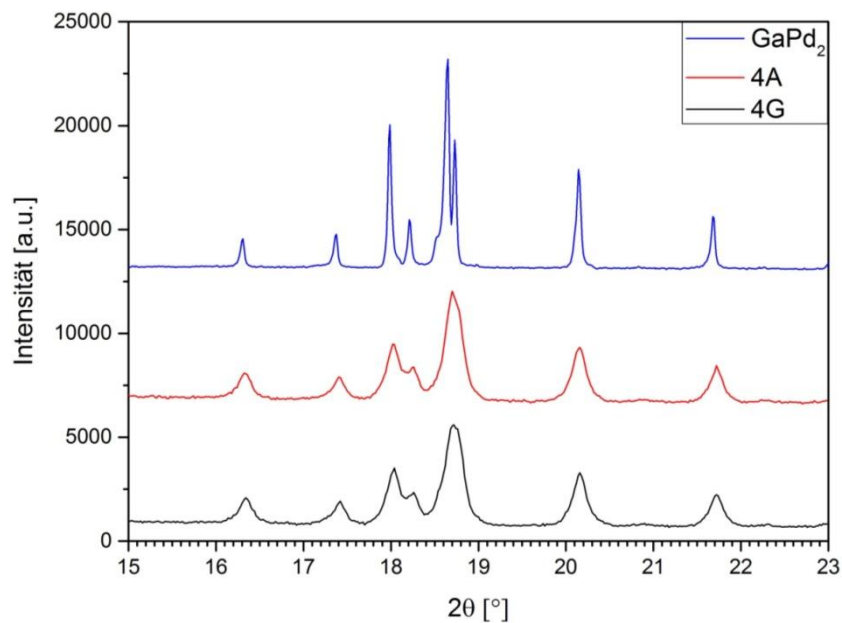


Abb. 92: Diffraktogramme der Temperschnitte 4A und 4G im Vergleich zum Diffraktogramm von GaPd_2 .

(2) Temperreihe 2

Die Ergebnisse der Temperversuche an einkristallinen Proben, sowie die vorhergehenden Versuche mit gepulvertem Material, deuten auf einen optimalen Temperaturbereich zwischen 700 – 750 °C für die Entmischung der beiden Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 hin. Folglich wurden im Rahmen der Temperreihe 2 fünf Versuche in diesem Temperaturbereich für unterschiedliche Zeiträume durchgeführt, die im Folgenden zusammengefasst werden.

Versuch 1-5

Die Versuchsparameter der fünf Versuche sind in Tab. 17 dargestellt. Nach jedem Versuch wurde ein Diffraktogramm der Probe gemessen.

Tab. 17: Versuchsparameter für die Versuche 1-5 der Temperreihe 2.

Temperreihe 2 Messparameter Versuch 1-5, Messbereich			
Probe	Temperschnitt	Temperatur [°C]	Dauer [h]
QX571_12_15_1	1A	ungetempert	-
QX571_12_15_2	2A	750	24
QX571_12_15_3	3A	700	72
	3B	750	168
	3C	750	264
QX571_12_15_3	4A	750	1176

In Abb. 93 ist das Diffraktogramm der ungetemperten Probe 1A den Ergebnissen der Temperschnitte 2A, 3C und 4A vergleichend gegenübergestellt. Wie bereits in Abschnitt 6.3.1.2 beschrieben, findet durch das Tempern eine signifikante Verringerung der Peakbreite statt. Dies ist erklärbar durch das „Ausheilen“ von Fehlstellen, die durch das Mörsern der Proben induziert wurden. Die Mehrheit der Peaks kann der Phase GaPd_2

zugeordnet werden. Lediglich der Hauptpeak der Phase Ga_3Pd_5 ($2\theta = 18,5^\circ$) ist als Schulter ausgebildet.

Die Auswertung der exakten Phasenbestandteile erfolgte mittels Rietveld-Verfeinerung (s. Abb. 95, 2A, 3C, 4A).

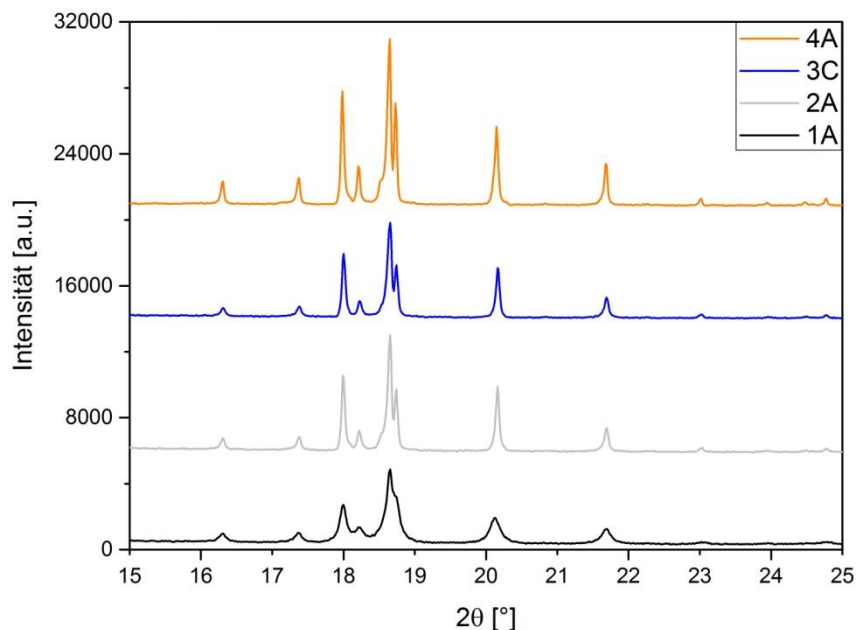


Abb. 93: Vergleich der Diffraktogramme der Proben 1A, 2A, 3C und 4A.

In Abb. 94 ist das Diffraktogramm der Probe 4A den Diffraktogramme der Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 gegenübergestellt. Übereinstimmende Peaks der reinen Phasen mit denen der getemperten Proben sind entsprechend gekennzeichnet. Es ist zu erkennen, dass beide Phasen in der Probe enthalten sind.

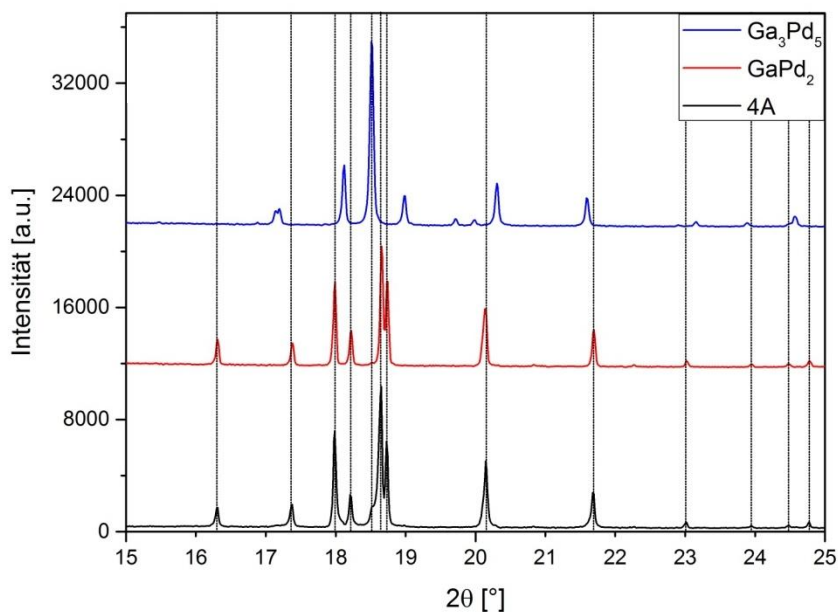
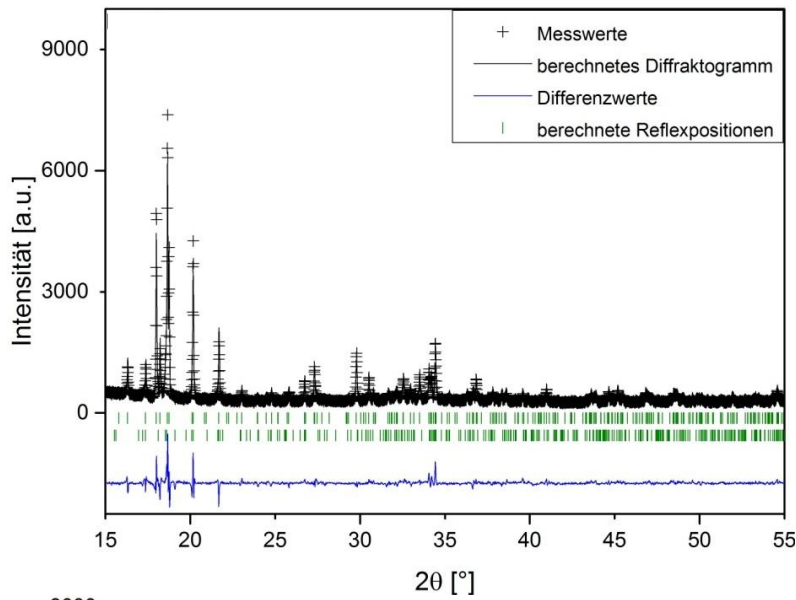
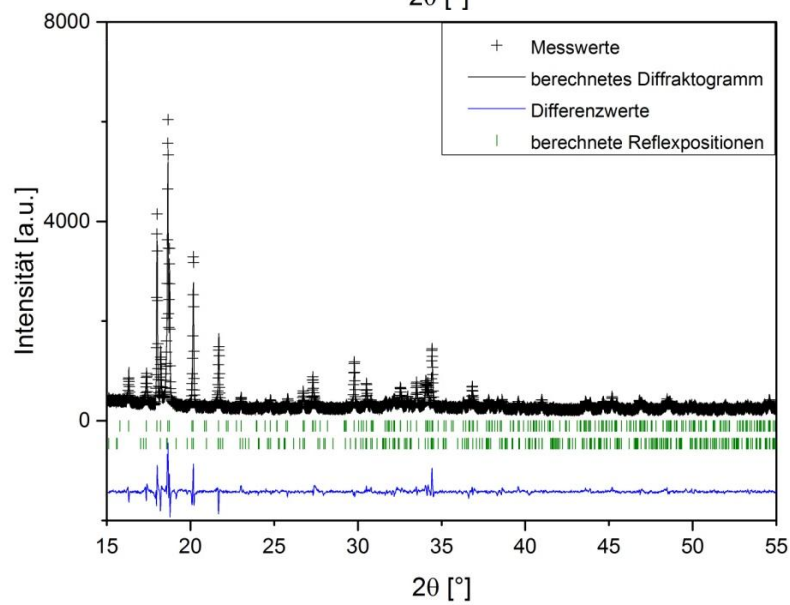


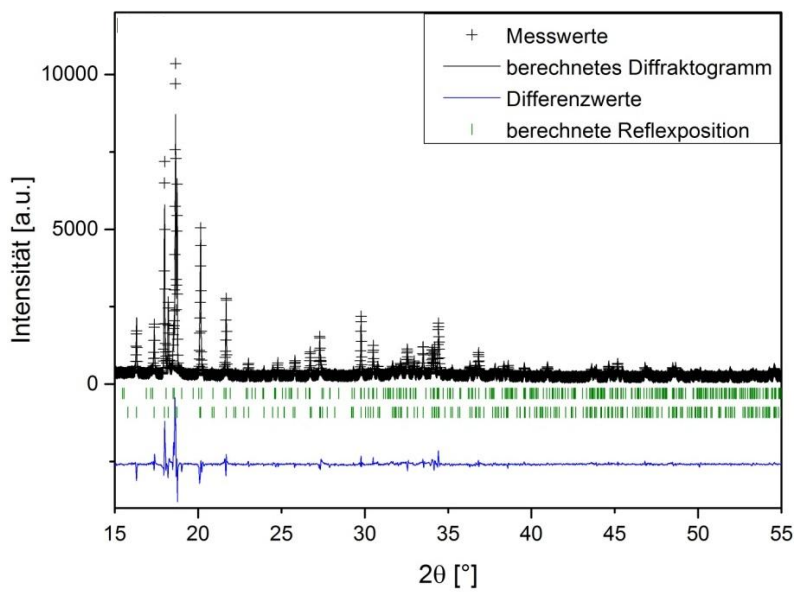
Abb. 94: Vergleich der Probe 4A mit den Diffraktogrammen von GaPd_2 und Ga_3Pd_5 .



2A



3C



4A

Abb. 95: Rietveld-Diffraktogramme der Proben 2A, 3C und 4A. Differenzkurve = blau; experimentelle Messwerte = Kreuze; Modell = schwarze, durchgezogene Linie; Bragg-Reflexe = senkrechte, grüne Balken.

Tab. 18: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Probe 2A.

Probe: 2A				
Phase Raumgruppe	GaPd₂ <i>Pnma</i>		Ga₃Pd₅ <i>Pbam</i>	
	Temperprobe	Literaturwerte [36]	Temperprobe	Literaturwerte [25]
<i>a</i>	5,4745 (2) Å	5,4829 (8) Å	5,4206 (6) Å	5,42 (1) Å
<i>b</i>	4,0518 (2) Å	4,0560 (4) Å	10,4330 (1) Å	10,56 (1) Å
<i>c</i>	7,8040 (3) Å	7,7863 (8) Å	4,0494 (5) Å	4,03 (1) Å
<i>R_{wp}</i>	25 %		25 %	
<i>R_p</i>	28 %		28 %	
<i>R_e</i>	13,35 %		13,35 %	
<i>R_B</i>	12,1		21,7	
χ^2	3,54		3,54	
<i>Phasenanteil</i>	85,0 (0,9) %		14,0 (0,6) %	

Tab. 19: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Probe 3C.

Probe: 3C				
Phase Raumgruppe	GaPd₂ <i>Pnma</i>		Ga₃Pd₅ <i>Pbam</i>	
	Temperprobe	Literaturwerte [36]	Temperprobe	Literaturwerte [25]
<i>a</i>	5,4705 (2) Å	5,4829 (8) Å	5,3901 (6) Å	5,42 (1) Å
<i>b</i>	4,0525 (2) Å	4,0560 (4) Å	10,4590 (1) Å	10,56 (1) Å
<i>c</i>	7,8070 (3) Å	7,7863 (8) Å	4,0491 (5) Å	4,03 (1) Å
<i>R_{wp}</i>	27,1%		27,1%	
<i>R_p</i>	30,1%		30,1%	
<i>R_e</i>	14,66%		14,66%	
<i>R_B</i>	11,8		22,4	
χ^2	3,4		3,4	
<i>Phasenanteil</i>	84,8 (1,4) %		15,2 (0,8) %	

Tab. 20: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Probe 4A.

Probe: 4A				
Phase Raumgruppe	GaPd₂ <i>Pnma</i>		Ga₃Pd₅ <i>Pbam</i>	
	Temperprobe	Literaturwerte [36]	Temperprobe	Literaturwerte [25]
<i>a</i>	5,4747 (1) Å	5,4829 (8) Å	5,4423 (3) Å	5,42 (1) Å
<i>b</i>	4,0539 (1) Å	4,0560 (4) Å	10,4825 (6) Å	10,56 (1) Å
<i>c</i>	7,8005 (1) Å	7,7863 (8) Å	4,0425 (2) Å	4,03 (1) Å
<i>R_{wp}</i>	26,8%		26,8%	
<i>R_p</i>	30,6%		30,6%	
<i>R_e</i>	12,60%		12,60%	
<i>R_B</i>	12,6		28,9	
χ^2	4,54		4,54	
<i>Phasenanteil</i>	90,2 (0,7) %		9,8 (0,3) %	

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen (s. Tab. 18-20) machen deutlich, dass beide Phasen in den Proben enthalten sind. Der Phasenanteil von GaPd_2 ist wesentlich größer ($> 85\%$) als der Anteil von Ga_3Pd_5 ($< 15\%$). Es fällt auf, dass bei einer signifikant längeren Temperzeit der Probe 4A (49 Tage), im Vergleich zu Probe 2A (1 Tag) und Probe 3C (21 Tage), der Anteil von Ga_3Pd_5 geringer ausfällt. Probe 2A und 3C enthalten 15% Ga_3Pd_5 , Probe 4A nur noch 10% . Anhand der schlechten Werte für die Gütefaktoren (R-Werte) ist zu erkennen, dass die Messwerte leicht von den Literaturwerten abweichen. So zeigen sich deutliche Unterschiede in der Höhe sowie der Breite der Peaks. Eine Erklärung hierfür wäre, dass die Besetzungsfaktoren des Ga_3Pd_5 -Modells und des GaPd_2 -Modells nicht mit den Messwerten übereinstimmen, sodass zwar eine Annäherung an die Parameter möglich ist, jedoch keine vollständige Übereinstimmung erzielt werden kann. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der reinen Phasen (s. Abb. 66 und Abb. 76) stützen diese Vermutung, da hier die Parameter angefittet werden konnten. Es waren dabei keine wesentlichen Unterschiede in der Höhe und der Breite der Peaks zu beobachten.

(3) Temperreihe 3

Für Temperreihe 3 wurden einkristalline Proben der Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 gepulvert und zu gleichen Massenanteilen miteinander vermengt. Das Pulvergemisch wurde anschließend unter Argonatmosphäre in Kieselglasampullen eingeschmolzen und bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ getempert (s. Tab. 21). Ziel dieser Temperreihe war es, Diffraktogramme zu erhalten, in denen beide Phasen eindeutig identifizierbar sind und mit der Rietveld-Methode verfeinert werden können.

Tab. 21: Versuchsparameter für die Versuche 1-3 der Temperreihe 3.

Temperreihe 3 Messparameter Versuch 1-3, Messbereich			
Probe	Tempersschritt	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Dauer [h]
a	M1	ungetempert	-
b	M2	800	24
c	M3	800	72

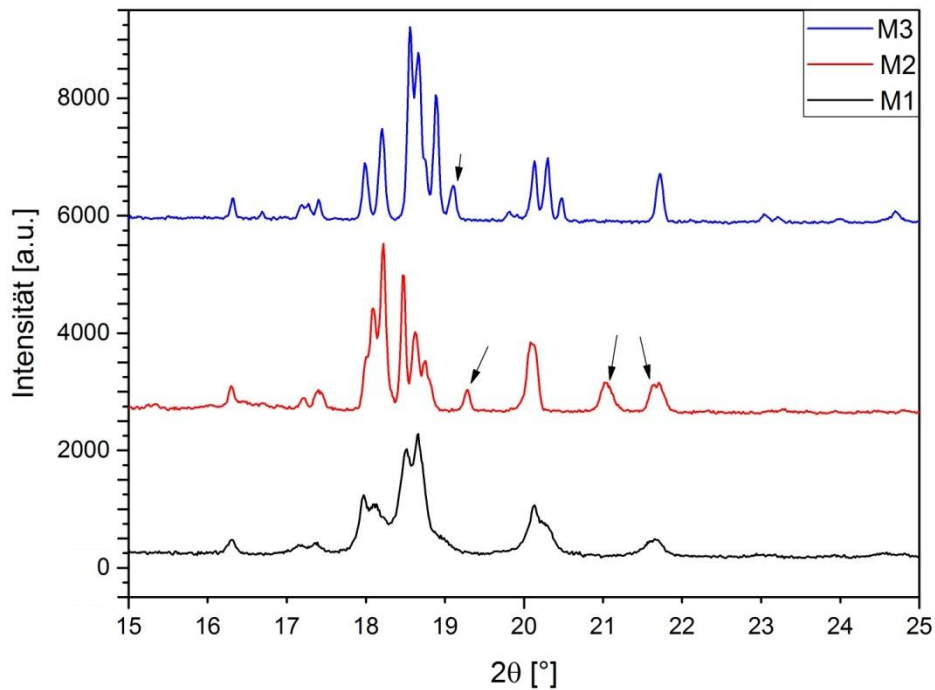


Abb. 96: Vergleich der Diffraktogramme der Proben M1-M3. Auffällige Peaks sind gekennzeichnet.

Zu sehen ist, dass bei den Proben M2 und M3 Peaks auftreten, welche in den anderen Diffraktogrammen nicht vorhanden sind (s. Abb. 96). Dies wurde bereits bei der Probe 1D beobachtet und lässt vermuten, dass hier eine weitere Phase vorhanden sein könnte. Die Proben M2 und M3 sind in den Abb. 97 und 98 zusammen mit den Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 graphisch dargestellt. Pfeile markieren die Reflexe, welche nicht mit den beiden Hauptphasen übereinstimmen.

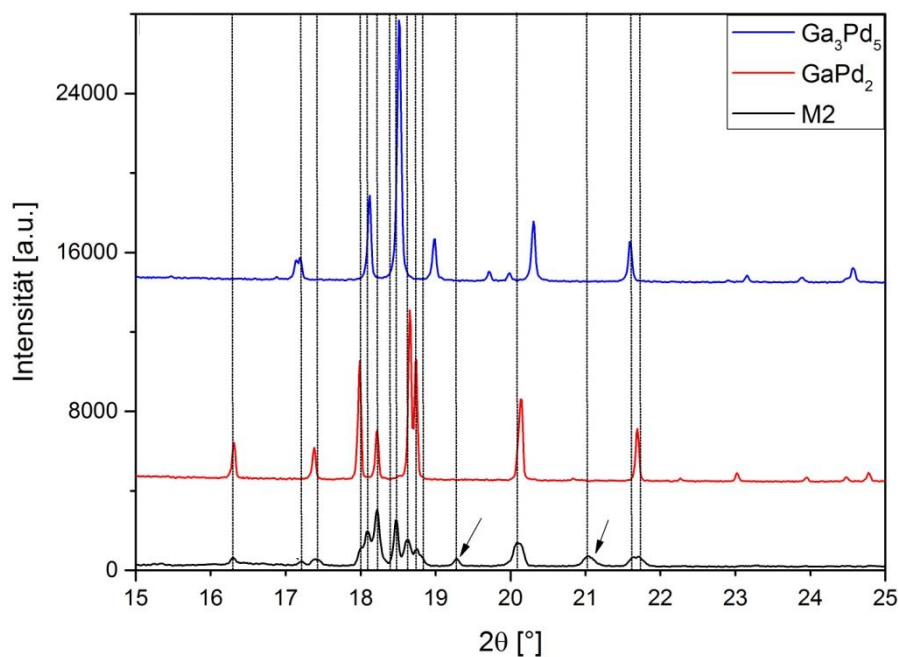


Abb. 97: Diffraktogramm von M2 im Vergleich mit GaPd_2 und Ga_3Pd_5 . Auffällige Peaks sind gekennzeichnet.

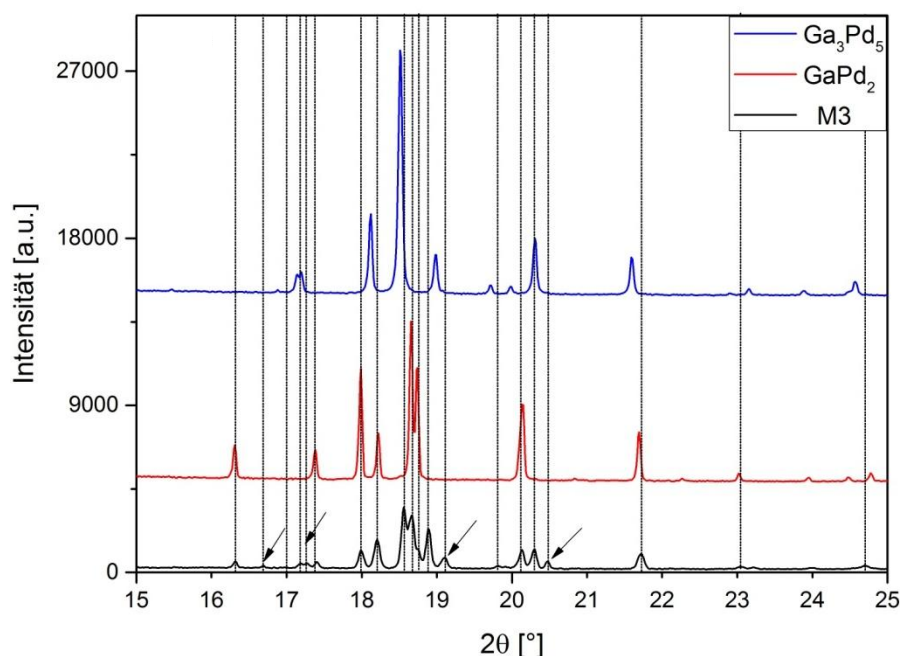


Abb. 98: Diffraktogramm von M3 im Vergleich mit GaPd_2 und Ga_3Pd_5 . Auffällige Peaks sind gekennzeichnet.

Aufgrund der zusätzlichen Peaks zeigen die Rietveld-Verfeinerungen dieser Proben sehr schlechte R-Werte und eine schlechte Übereinstimmung der gemessenen Diffraktogramme mit den Modellen. Daher werden die Ergebnisse nicht in dieser Arbeit aufgeführt. Die Ursache der zusätzlichen Peaks konnte bisher nicht geklärt werden. Mögliche Ursachen werden im anschließenden Text erläutert.

Über die Datenbank ICSD wurden die Diffraktogramme der Proben M1-M3 gegen Diffraktogramme weiterer Ga-Pd-Verbindungen geplottet.

Thermodynamisch betrachtet existiert keine Triebkraft für eine Entmischung der Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 in palladiumreichere Phasen (s. Abb. 6 Phasendiagramm). Auch eine Gegenüberstellung der zusätzlichen Peaks mit Ga_2O_3 -Peaks oder SiO_2 ergab keine Übereinstimmung. Bei einer Reaktion der Proben mit den Kieselglaskapillaren wäre zudem davon auszugehen, dass diese Reaktion immer stattfinden müsste. Allerdings treten zusätzliche Peaks nur bei drei von insgesamt 22 untersuchten Proben auf. Daher bleibt die Ursache der zusätzlichen Peaks weiterhin ungeklärt.

In einem weiteren Experiment wurde ein Pulver (Probe M5; 1:1 Phasengemisch GaPd_2 und Ga_3Pd_5) für 24h bei 800 °C in einem kleinen Keramiktiegel getempert. Dadurch sollte überprüft werden, ob die zusätzlichen Peaks erneut im Diffraktogramm auftreten. Die XRD-Messung der Probe erfolgte auf einem Nulluntergrundträger bei $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Anschließend wurde eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 99 dargestellt.

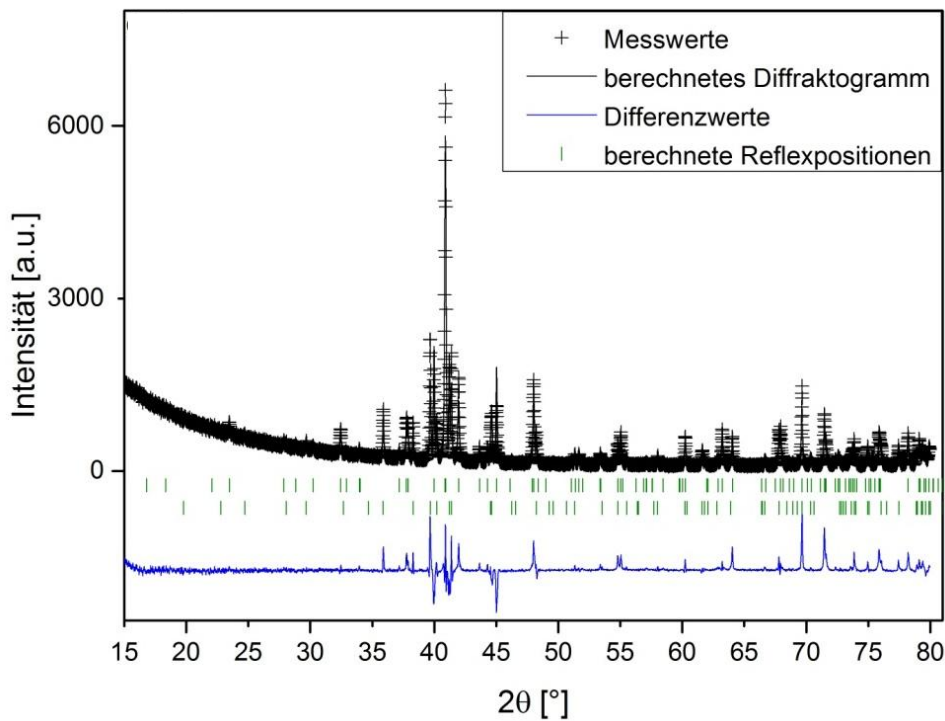


Abb. 99: Rietveld-Verfeinerung der Probe M5. Differenzkurve = blau; experimentelle Messwerte = Kreuze; Modell = schwarze, durchgezogene Linie; Bragg-Reflexe = senkrechte, grüne Balken.

Tab. 22: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der Probe M5.

Probe: M5

Phase Raumgruppe	GaPd₂ <i>Pnma</i>		Ga₃Pd₅ <i>Pbam</i>	
	Temperprobe	Literaturwerte [36]	Temperprobe	Literaturwerte [25]
<i>a</i>	5,4787 (2) Å	5,4829(8) Å	5,4401 (2) Å	5,42 (1) Å
<i>b</i>	4,0579 (1) Å	4,0560 (4) Å	10,5510 (3) Å	10,56 (1) Å
<i>c</i>	7,7979 (3) Å	7,7863 (8) Å	4,0239 (1) Å	4,03 (1) Å
R_{wp}	39,2%		39,2%	
R_p	41,2%		41,2%	
R_e	12,9%		12,9%	
R_B	23,0		28,2	
χ^2	9,24		9,24	
Phasenanteil	34,2% (1,4)		65,8% (0,8)	

Der Tab. 22 ist zu entnehmen, dass auch bei dieser Probe sehr schlechte R-Werte auftreten. Dies ist auch in Abb. 99 zu erkennen. Zu sehen sind viele Messwerte mit wesentlich höheren Intensitäten als die Modelle vorgeben. Eine Erklärung könnten die Besetzungsfaktoren sein, die hier nicht übereinstimmen. Zusätzliche Peaks sind in dieser Probe jedoch nicht vorhanden. In dieser Probe ist mit 65,8% ein wesentlich höherer Phasenanteil an Ga₃Pd₅ zu verzeichnen, als erwartet (50%).

Aufgrund der schlechten R-Werte wurde die Probe zusätzlich mit einem LeBail-Fit [87] untersucht. Bei dieser Art der Verfeinerung werden ausschließlich die Gitter- und Profilparameter verfeinert (s. Abb. 100).

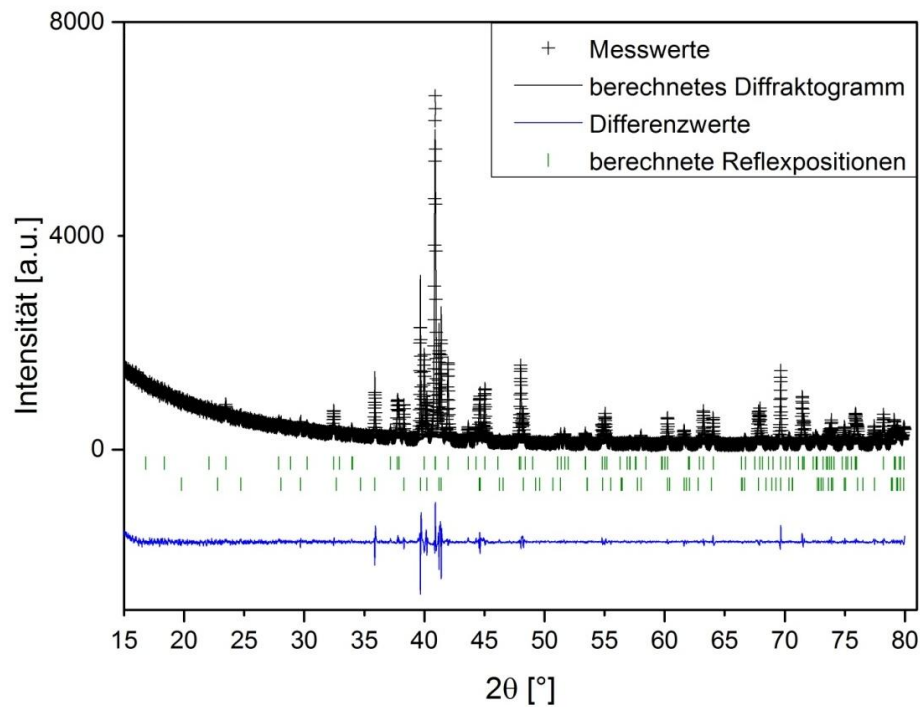


Abb. 100: LeBail-Fit der Probe M5. Differenzkurve = blau; experimentelle Messwerte = Kreuze; Modell = schwarze, durchgezogene Linie; Bragg-Reflexe = senkrechte, grüne Balken.

Tab. 23: Ergebnis des LeBail-Fits der Probe M5.

Probe: M5				
Phase	GaPd₂		Ga₃Pd₅	
Raumgruppe	<i>Pnma</i>		<i>Pbam</i>	
	Temperprobe	Literaturwerte	Temperprobe	Literaturwerte
		[36]		[25]
<i>a</i>	5,4785 (1) Å	5,4829 (8) Å	5,4390 (1) Å	5,42 (1) Å
<i>b</i>	4,0571 (1) Å	4,0560 (4) Å	10,5509 (1) Å	10,56 (1) Å
<i>c</i>	7,7973 (1) Å	7,7863 (8) Å	4,0235 (1) Å	4,03 (1) Å
<i>R_{wp}</i>	20,4%		20,4%	
<i>R_p</i>	24,4%		24,4%	
<i>R_e</i>	13,1%		13,1%	
χ^2	2,45		2,45	

In Abb. 100 ist zu sehen, dass durch den LeBail-Fit eine größere Übereinstimmung der Messwerte mit den Modelldaten erreicht werden kann. Somit konnte gezeigt werden, dass es sich definitiv nur um die Phasen GaPd₂ und Ga₃Pd₅ handelt. Wie bereits vermutet, ist die Differenz der Messwerte mit den Modelldaten (Tab. 23) mit den Besetzungsfaktoren der einzelnen Atome in beiden Phasen zu erklären.

6.3.4.5 Röntgentopographische Untersuchungen

Die Vorbereitung der Proben, die Berechnung der Netzebenenabstände und die exakten Details für die Durchführung der röntgentopographischen Messungen können CARROCCIS Arbeit entnommen werden [80]. Insgesamt führte er drei röntgentopographische Messungen am Kristall QX571 durch.

Die Abb. 101 zeigt die Position der Probe im Kristall, welche für die Röntgentopographie

verwendet wurde. Es handelte sich um eine 167 μm dicke (001)-Scheibe. Da die Probe keine konstante Dicke aufweist, bezog sich CARROCCI bei der Angabe der Dicke auf den Mittelwert mit einem Fehler von $\pm 5 \mu\text{m}$ [80].

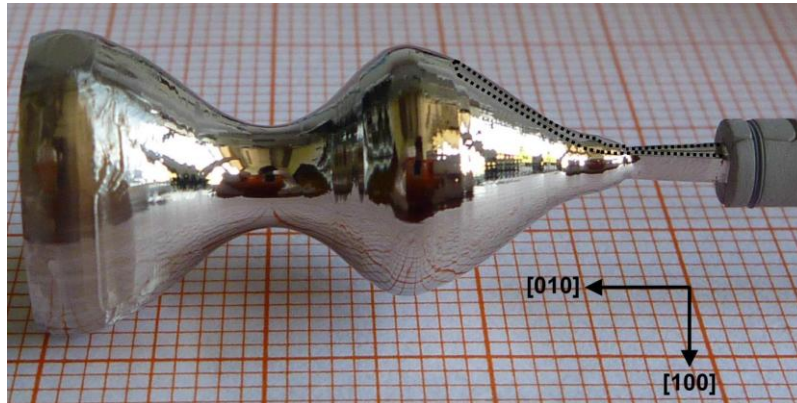


Abb. 101: Probenposition im Kristall aus [80].

In Tab. 24 sind die von CARROCCI verwendeten Belichtungszeiten und die spezifischen Netzebenenabstände für die drei röntgentopographischen Messungen zusammengefasst [80].

Tab. 24: Belichtungszeiten und spezifische Netzebenenabstände der drei röntgentopographischen Messungen von CARROCCI [85]. PA zeigt die Position des Schrittmotors in mm an.

Reflex	$d_{hkl} [\text{\AA}]$	$2\theta_{hkl}$	PA [mm]	Belichtungszeit
020	2,028	20,144	-3,5 - +12	7 d 13 h
210	2,271	8,95	-7 - +5	5 d 20 h
210	2,271	8,95	-2 - +8	4 d 21 h

In Abb. 102 ist das Röntgentopogramm der ersten Messung abgebildet. Die Orientierung der Probe erfolgte dem starken 020-Reflex entsprechend [80]. Es ist zu erkennen, dass fast die komplette Probe abgebildet werden konnte. CARROCCI verzichtete auf Aufnahmen der linken, unteren Ecke. Zu erkennen ist, dass sich vom Keimkristall ein weißer, horizontaler Strich komplett durch den Kristall (entlang seiner Mittelachse) erstreckt. Die Ursache des weißen Strichs ist nicht geklärt. CARROCCI vermutet ein „Defektader“. Somit haben sich die Defekte vom Keim in den Kristall fortgepflanzt, was die Ausbildung weiterer Defekte zur Folge hatte.

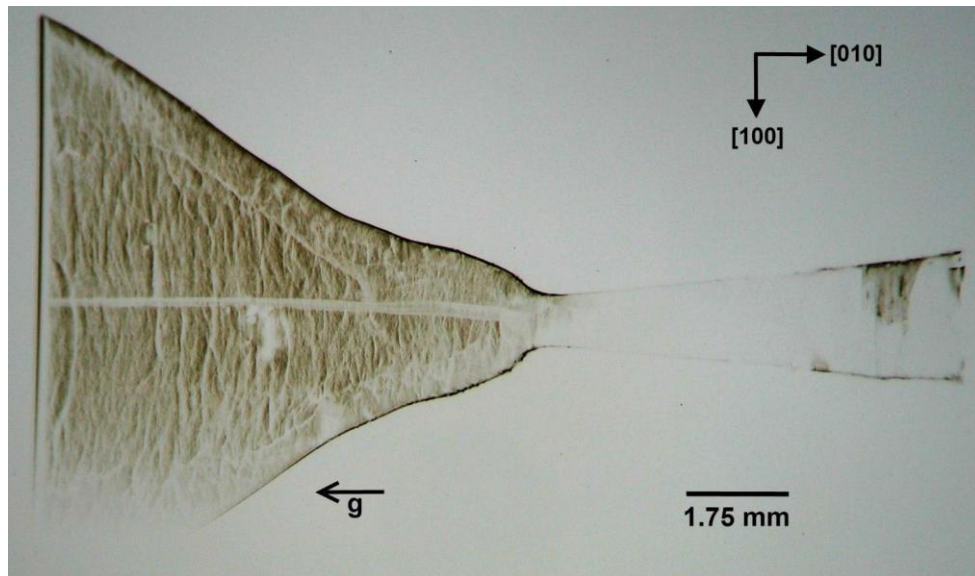


Abb. 102: Röntgentopogramm der ersten Messung aus [80].

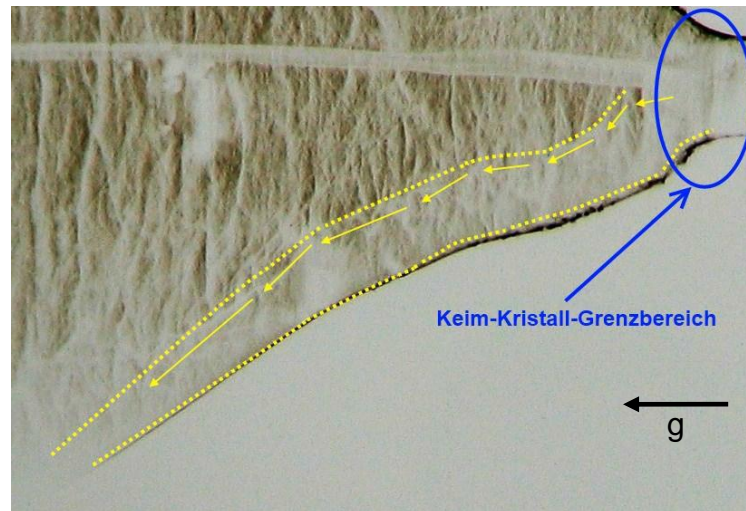


Abb. 103: Vergrößerung eines Teilbereichs aus Abb. 102. Die gelben Pfeile und Punkte markieren den Verlauf einer weißen Zone, welche sich von der Grenze Keim-Kristall am Rand des Kristalls erstreckt [80].

Ferner fiel CARROCCI auf, dass sich ausgehend von der Keim-Kristall Grenze ein weiterer heller Bereich bis in die linke, untere Ecke hinein erstreckt. Diese Zone beinhaltet zusätzlich eine weitere weiße Linie, die in Abb. 103 mittels gelber Pfeile gekennzeichnet wurde.

Für eine weitere Aufnahme sollte die Probe um 90° gedreht werden. Da in dieser Position jedoch kein Reflex gemessen werden konnte, wurde die Probe um $55,8^\circ$ gedreht um den 210-Reflex zu messen. In diesem Topogramm ist ausgehend von der Keim-Kristall-Grenze eine dunkel gefärbte Domäne zu erkennen. Diese verläuft bis weit in den Keim hinein, sodass CARROCCI vermutete, dass diese den gleichen Ursprung hat, wie die dicke, weiße Linie in der vorangegangenen Messung (s. Abb. 104). Zudem beobachtete er am Keimansatz Einkerbungen parallel zur [100]-Richtung, welche sich mit einer weiteren Einkerbung parallel [010] kreuzen.

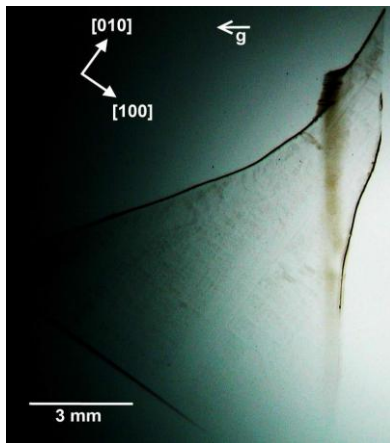


Abb. 104: Röntgentopogramm: Für den 210-Reflex wurde die Probe um $55,8^\circ$ gedreht. Vom Keim ausgehend ist eine dunkel gefärbte Domäne zu sehen (aus [80]).

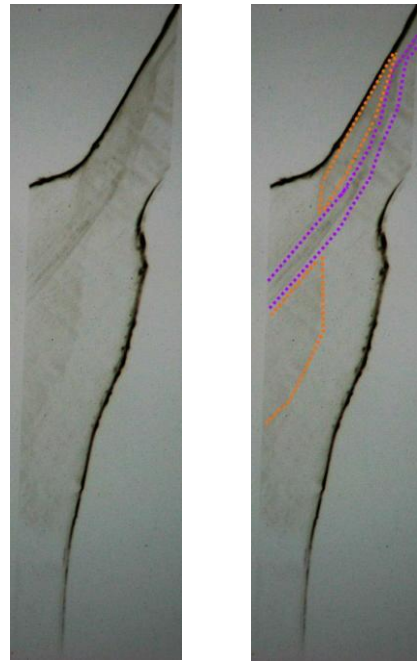


Abb. 105: Topogramm des Übergangs Keim-Kristall für den 210-Reflex. violett: Kerbe; orange: heller Teilbereich (aus [80]).

Abb. 105 zeigt ein weiteres Topogramm dieser Probe. Der Fokus lag hierbei auf dem Übergang Keim – Kristall. Violett umrandet ist die zu [010] parallel verlaufende Kerbe, welche den bandförmigen, helleren Teilbereich (orange Markierung) des Kristalls durchbricht.

Die Ursachen der beobachteten Defekte in der Realstruktur des Kristalls sind weiterhin unklar. CARROCCI schlussfolgert in seiner Arbeit, dass diese für die weitere Anwendung des Kristalls lediglich eine untergeordnete Rolle spielen.

6.3.5 QX587

Ziel dieses Züchtungsexperimentes war es, durch die Wahl der Züchtungsrichtung $[100]$ die Lamellen wiederum parallel zur Wachstumsrichtung vorzufinden. Dies würde frühere eigene Ergebnisse endgültig bestätigen. Eine weitere Besonderheit des Kristalls ist, dass dieser bewusst bis in einen Temperaturbereich des Peritektikums gezüchtet wurde, um phasenreines Material der Phase Ga_3Pd_5 zu erhalten. Das bedeutet, dass ein größerer Anteil der eingesetzten Lösung in eine kristalline Form überführt wird. Das Experiment wird somit über den Bereich zur Züchtung von GaPd_2 hinaus weitergeführt.

In Abb. 106 ist die Position der Lamellen in einem $[010]$ -Richtung gezüchteten Kristall im Vergleich zu der Lage der Lamellen in einem in $[100]$ -Richtung gezüchteten Kristall schematisch dargestellt.

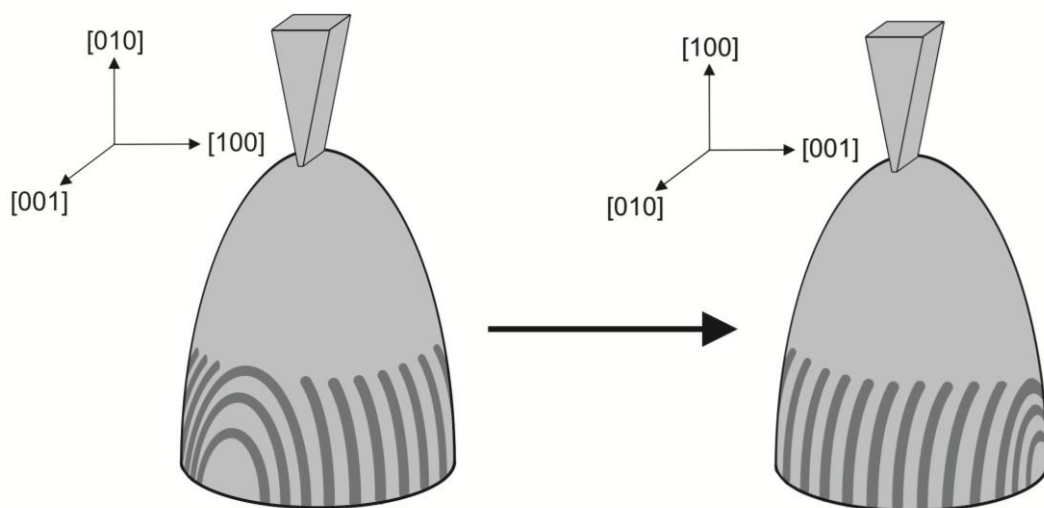


Abb. 106: Vergleich der Position der Lamellen in einem $[010]$ -Kristall und in einem $[100]$ -Kristall.

Abb. 107 zeigt den Kristall direkt nach dem Züchtungsexperiment. Die Positionen der Proben für weitere Untersuchungen sind entsprechend gekennzeichnet. Auf der Kristalloberfläche sind im mittleren Bereich des Kristalls sechs, in regelmäßigen Abständen zueinander, gleich große Facetten angeordnet. Die Indizierung der Facetten erfolgte mit dem Reflexionsgoniometer und wird im anschließenden Abschnitt beschrieben.

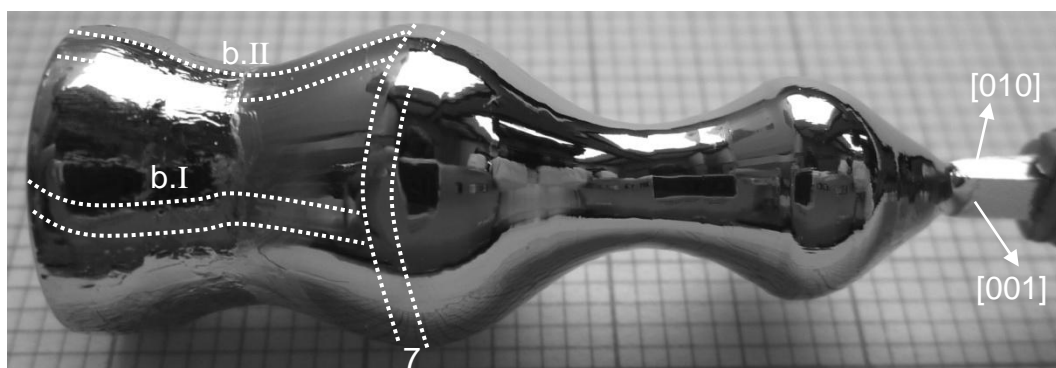


Abb. 107: QX587 mit gekennzeichneten Positionen der Proben.

6.3.5.1 Untersuchung am Reflexionsgoniometer

Die indizierten Facetten befinden sich alle am Kristallmantel an der Stelle des größten Durchmessers (abgesehen vom Boden) (s. Abb. 107), d.h. an der Stelle des Kristallmantels wo dieser in einem kleinen Bereich \parallel der Ziehachse $[100]$ verläuft. Dies bedeutet, dass die Facetten zu Zone $[100]$ gehören und dementsprechend als $(0kl)$ indiziert werden.

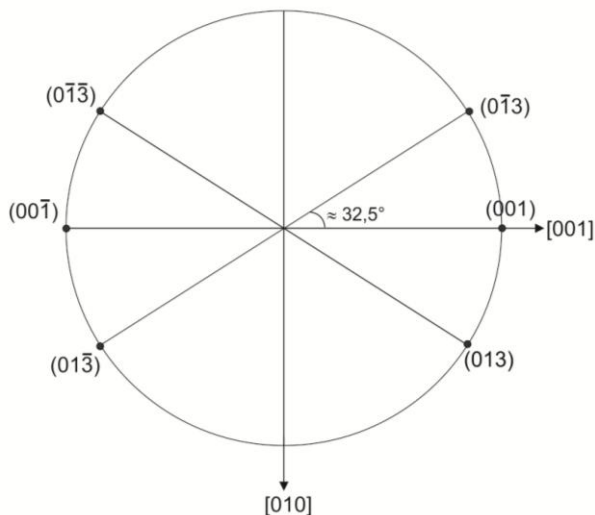


Abb. 108: Stereographische Projektion der indizierten Facetten von QX587.

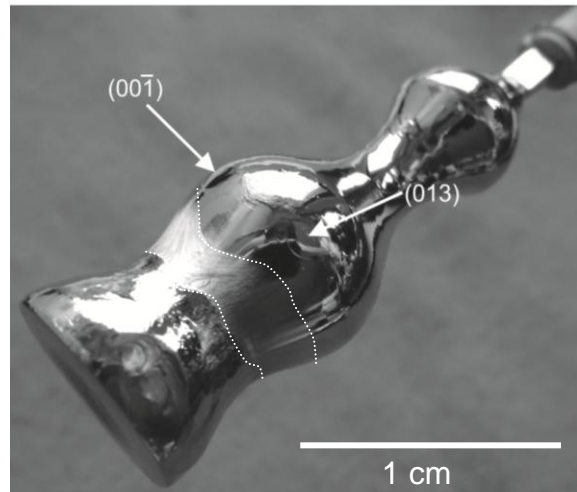


Abb. 109: Zwei indizierte Facetten auf QX587. Gepunktete Linien kennzeichnen den Übergangsbereich zwischen GaPd_2 (oben) und Ga_3Pd_5 (unten).

In Abb. 108 ist die stereographische Projektion der sechs am Kristall gefundenen und indizierten Flächen dargestellt. Die Facetten entsprechen den kristallographischen Flächen: (001) , $(00\bar{1})$, (013) , $(0\bar{1}3)$, $(0\bar{1}\bar{3})$, $(01\bar{3})$. Abb. 109 zeigt zwei, der sechs Facetten, des Kristalls. Eine Facette im unteren Bereich des Kristalls konnte aufgrund ihrer Größe mit der Laue-Methode indiziert werden. Der Primärstrahl verlief senkrecht zur Facette. Das Laue-Diffraktogramm wurde anschließend mit einer Simulation (LauePt) unter der Annahme, dass es sich um Ga_3Pd_5 handeln könnte, verglichen. Daraus ergab sich, dass es sich um eine (010) -Facette handelt (s. Abb. 110).

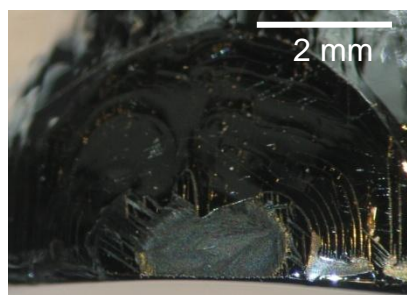


Abb. 110: (010) -Facette am Ende des Kristalls.

Anhand der Facetten des Kristalls zeigt sich bereits das Vorhandensein zweier einkristalliner Bereiche. Der obere Bereich mit den sechs Facetten gehört zur Phase GaPd_2 , der untere Abschnitt, mit der einen, großen Facette zu Ga_3Pd_5 . Diese Trennung ist bereits morphologisch

auf der Kristalloberfläche zu erkennen. Der obere Bereich (GaPd_2) weist eine glatte, spiegelnde Oberfläche auf. Daran schließt sich eine Zone mit matter Oberfläche und vielen, kleinen Streifen an. Dabei handelt es sich um den Übergangsbereich zur darunter liegenden Phase Ga_3Pd_5 , deren Oberfläche etwas rauer erscheint (s. Abb. 109).

6.3.5.2 EPMA-Untersuchung

Insgesamt wurden für die Untersuchungen an der Elektronenstrahlmikrosonde drei Proben präpariert. Zunächst wurde Probe 7 untersucht, um zu überprüfen, ob bis zu dieser Position einkristallines Material der Phase GaPd_2 vorliegt. Die radiale Linienmessung ergab eine durchschnittliche Zusammensetzung von $33,7 \pm 0,3$ at% Ga und $66,3 \pm 0,3$ at% Pd. Dies entspricht der Phase GaPd_2 . Anschließend wurde eine axiale (001)-Scheibe aus dem Kristall präpariert (Probe b. II). Unter dem Stereomikroskop sind auf der mechanisch polierten Oberfläche im unteren Bereich der Probe eine Vielzahl an unterschiedlich dicken Lamellen zu sehen. Diese enden alle abrupt auf gleicher Höhe im Kristall, was die Phasengrenze GaPd_2 zu Ga_3Pd_5 markieren könnte (s. Abb. 111).

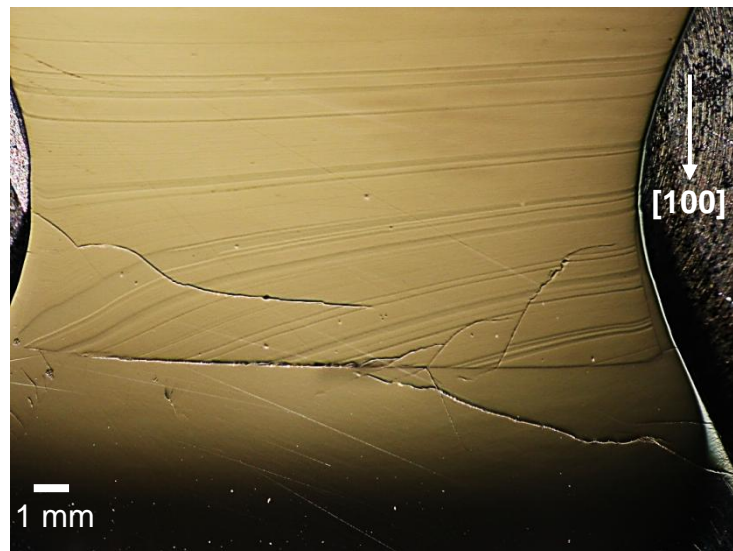


Abb. 111: Probe b. II unter dem Stereomikroskop. Zu beobachten sind eine Vielzahl an Lamellen, welche an der Phasengrenze von GaPd_2 zu Ga_3Pd_5 enden. Der Phasenübergang zwischen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 ist durch viele Risse gekennzeichnet.

Die Orientierung der Probenoberfläche (001) erfolgte parallel der Lamellen, was bei einer geringen Fehlorientierung zu einem Anschnitteffekt der Lamellen führt. Daher sind die Lamellen der Probe gebogen und der Anschnitteffekt sorgt für eine visuelle Verbreiterung der Lamellen.

Anhand morphologischer Eigenschaften und variierender, chemischer Zusammensetzung der Probe kann diese in vier verschiedene Bereiche unterteilt werden (s. Abb. 112).

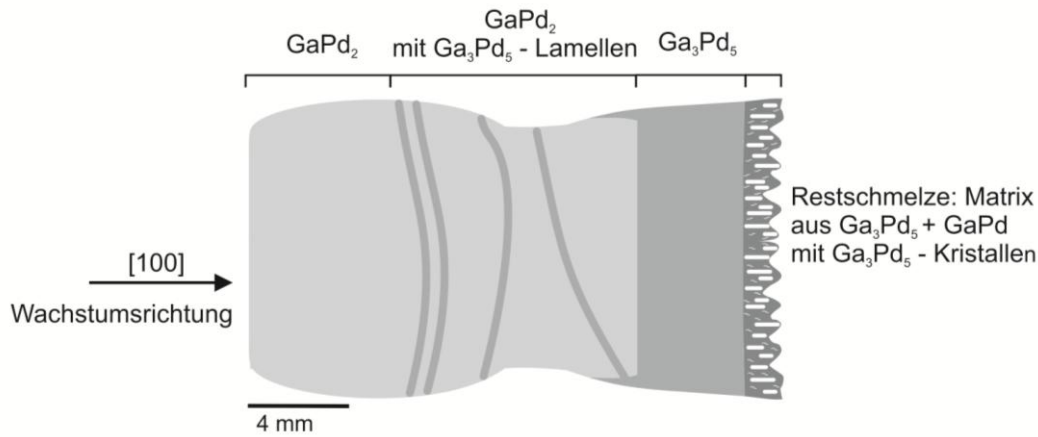


Abb. 112: Übersicht über die vier verschiedenen Bereiche in der (001)-Probe. Der zuerst gewachsene Bereich (links) besteht aus GaPd_2 .

Der zuerst gewachsene Teil der Probe besteht aus GaPd_2 . Nach 4,5 mm in Wachstumsrichtung, ausgehend vom linken Probenrand in Abb. 112., setzen die ersten Lamellen ein. Der lamellenhaltige Teil der Probe erstreckt sich über 6,8 mm. Der Übergang zu Ga_3Pd_5 ist durch eine sehr scharfe Phasengrenze gekennzeichnet. Diese zieht in den Randbereichen noch etwas nach oben. Nach weiteren 3,2 mm ist erneut eine scharfe Phasengrenze zu beobachten. Hier setzt eine heterogene, feinkörnige Matrix ein. In dieser Matrix sind helle, in Wachstumsrichtung ausgerichtete Körner zu finden. Die feinkörnige Matrix besteht aus Ga_3Pd_5 (hell) und GaPd (dunkel). Dieser Bereich ist nach Beenden des Züchtungsexperiments aus einem Tropfen Restschmelze auskristallisiert (s. Abb. 112 & Abb. 113). Das Ende des Kristalls, die ehemalige Phasengrenze zwischen Kristall und Schmelze, ist stark gewellt.

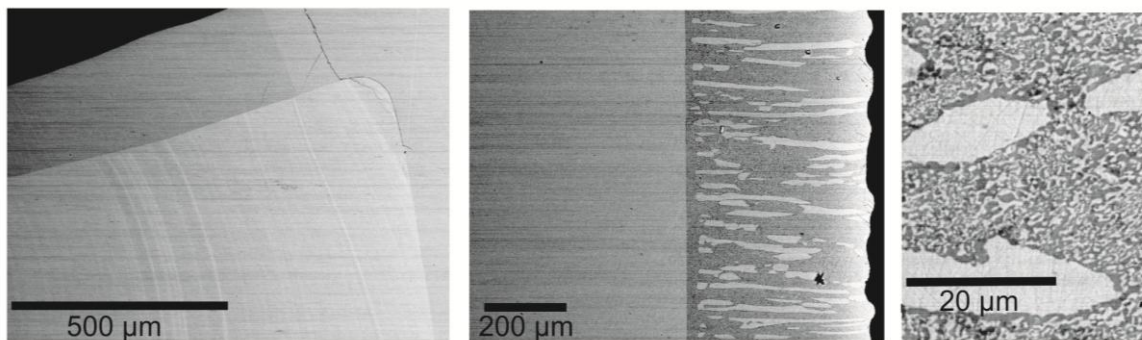


Abb. 113: BSE-Bilder der Probe b. II. Links: weiße und dunkle Lamellen im Wechsel, welche am Phasenübergang zu Ga_3Pd_5 enden. Mitte: Übergang Ga_3Pd_5 zu Restschmelze mit weißen Ga_3Pd_5 -Kriställchen. Rechts: Vergrößerung der feinkörnigen Matrix des kristallisierten Schmelztropfens mit darin enthaltenen Ga_3Pd_5 -Kristallen.

Im BSE-Bild der Probe b. I ist erstmalig der Beginn der Lamellen im oberen Bereich der Probe zu beobachten. In Abb. 114 ist schematisch die Lage und Form der Lamellen dargestellt. Abb. 115 zeigt die tatsächliche Ausprägung der Lamellen im Kristall. Es ist zu beobachten, dass im linken Bildbereich zunächst sehr dünne Lamellen zu erkennen sind, die sich zunehmend zu dickeren Lamellen zu vereinigen scheinen. Dieser Trend setzt sich fort, bis die Lamellen schließlich die Phasengrenze erreichen und trichterförmig in den homogenen Ga_3Pd_5 -Bereich übergehen. Auffällig ist, dass sich in breiteren Lamellen teilweise Risse $\parallel [001]$ befinden (Pfeilmarkierung in Abb. 115).

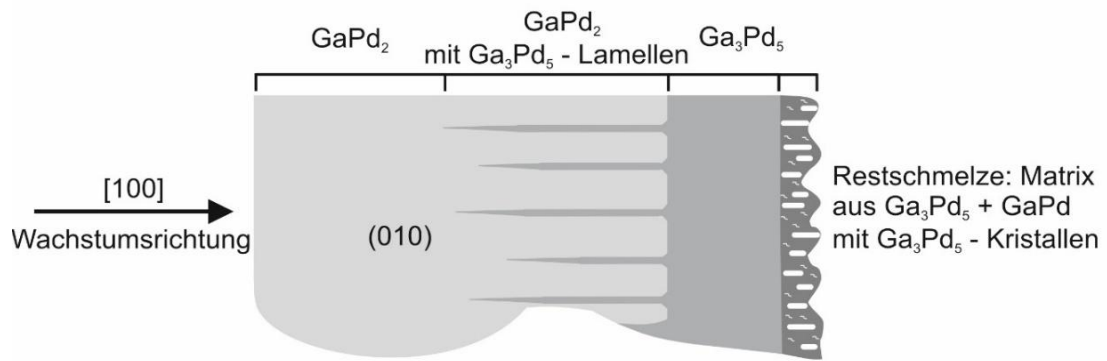


Abb. 114: Übersichtsbild der Probe b. I.

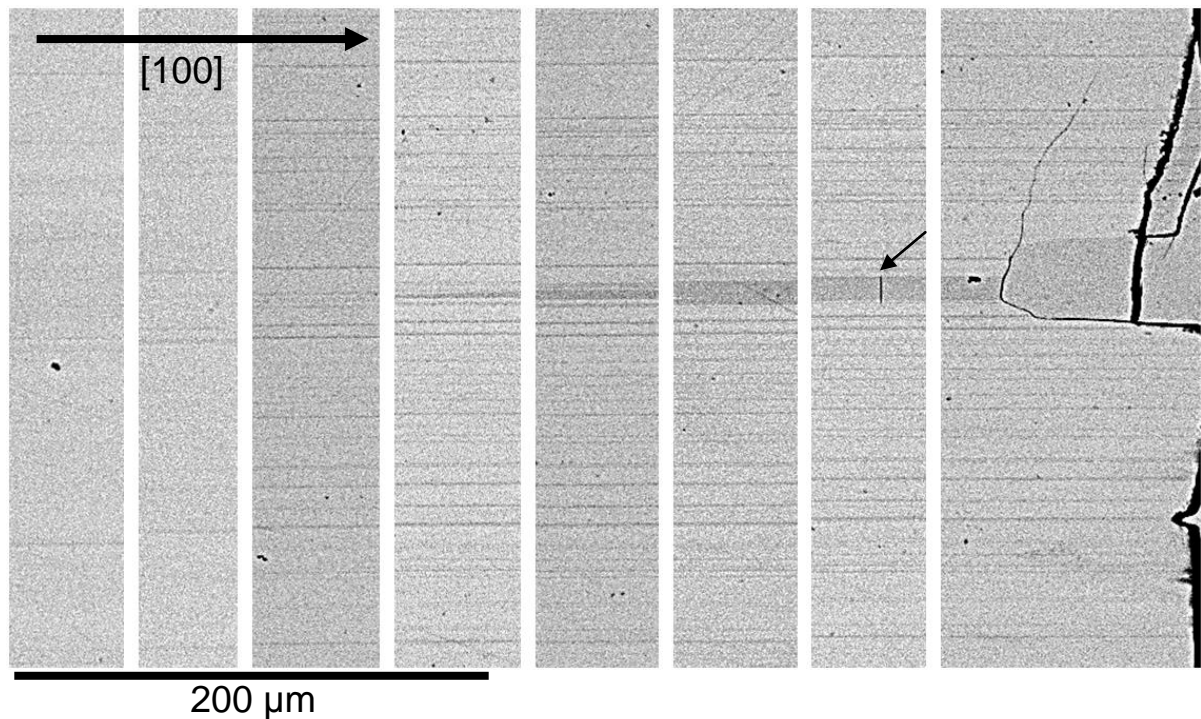


Abb. 115: Probe b. I. Einzelne Streifenbilder mit ausgelassenen Kristallbereichen um die Evolution der Lamellen im Kristall zu verfolgen. Links im Bild: Beginn der Lamellen, welche sich im Verlauf zum Ga_3Pd_5 -Part der Probe immer weiter verbreitern (rechts). Dabei scheinen sich mehrere Lamellen zunehmend zu dickeren Lamellen zu vereinigen. Immer wieder sind Risse $\parallel[001]$ in den Lamellen zu beobachten (s. Pfeil).

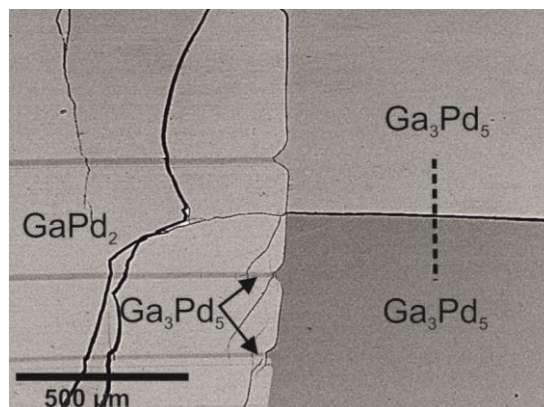


Abb. 116: Probe b. I. Phasengrenze von GaPd_2 zu Ga_3Pd_5 . Im BSE-Bild sind viele Risse erkennbar. Der Ga_3Pd_5 -Anteil zeigt unterschiedliche BSE-Intensitäten. Ein Messprofil in diesem Bereich ist gekennzeichnet.

In Abb. 116 ist die Phasengrenze zwischen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 zu sehen, welche von einer

Vielzahl an Rissen durchzogen ist, die durch Spannungen an der Phasengrenze entstanden sein könnten. Im Ga_3Pd_5 -Areal sind unterschiedliche BSE-Intensitäten erkennbar (s. Abb. 116). Vermutlich liegen hier zwei unterschiedliche Kristallorientierungen der Phase Ga_3Pd_5 vor. Zusätzlich sind diese beiden Areale durch einen Riss voneinander getrennt. Die Messung eines Linienprofils in diesem Bereich ergab eine durchschnittliche Zusammensetzung von $37,2 \pm 0,2$ at% Ga und $62,8 \pm 0,2$ at% Pd für beide Bereiche. Dies entspricht der chemischen Zusammensetzung von Ga_3Pd_5 . Aufgrund der Morphologie der Lamellen und thermodynamischen Überlegungen kann deren Bildung auf eine Festkörperentmischung nach Abschluss des Züchtungsexperimentes zurückgeführt werden. Zunächst wächst ein phasenreiner GaPd_2 -Einkristall, dessen Zusammensetzung zunehmend galliumreicher wird. Ab dem Erreichen des Peritektikums bei $1027,8^\circ\text{C}$ kristallisiert fortan nur noch Ga_3Pd_5 aus, bis der Kristall von der Schmelze getrennt wird.

Aufgrund der retrograden Löslichkeit bezgl. Galliums bei niedrigeren Temperaturen während des Züchtungsvorgangs, erfolgt bereits im späteren Verlauf des Kristallwachstums die Ausscheidung der Nachbarphase Ga_3Pd_5 in GaPd_2 . Bereits während des Züchtungsvorgangs wird der Kristall aus Bereichen höherer Temperatur ($> 1100^\circ\text{C}$), die an der Phasengrenze fest/flüssig herrscht, in Bereiche niedriger Temperatur ($< 1030^\circ\text{C}$) oberhalb der Schmelze angehoben. Diese Temperaturdifferenz ist die Triebkraft für die Entstehung der Ga_3Pd_5 -Lamellen im Ga-reicheren Abschnitt des Kristalls. Zu Beginn entmischen kleine, sehr dünne Ga_3Pd_5 -Lamellen im GaPd_2 -Bereich. Diese Lamellen werden, einhergehend mit dem zunehmenden Ga-Gehalt im unteren Bereich des Kristalls, immer breiter und gehen direkt in die Phase Ga_3Pd_5 über, wenn die Temperatur an der Phasengrenze fest / flüssig die peritektische Temperatur der Ga_3Pd_5 -Phase unterschritten hat. Der Übergang zwischen Lamellen und einphasigen Ga_3Pd_5 ist trichterförmig, um die Oberflächenenergie an der Grenzfläche zu minimieren.

Durch zwei größere Lamellen ($d \approx 20\text{ }\mu\text{m}$) wurde ein diagonales Linienprofil gemessen (s. Abb. 117). Das umgebende Material hat eine Zusammensetzung von $32,5 \pm 0,6$ at% Ga und $67,5 \pm 0,6$ at% Pd und kann somit GaPd_2 zugeordnet werden. Die untere, dickere Lamelle hat eine durchschnittliche Zusammensetzung von $37,0 \pm 0,2$ at% Ga und $63,0 \pm 0,2$ at% Pd, die der Phase Ga_3Pd_5 entspricht (s. Abb. 118). Die obere, dünnere Lamelle zeigt einen zunächst starken, dann langsamen Phasenübergang von GaPd_2 hin zu Ga_3Pd_5 .

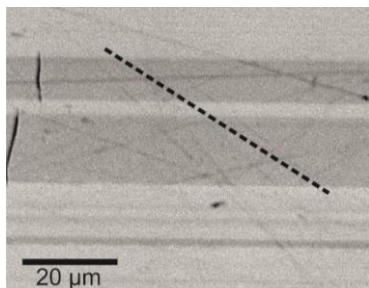


Abb. 117: Probe b. I.: Linienprofil durch zwei größere Lamellen.

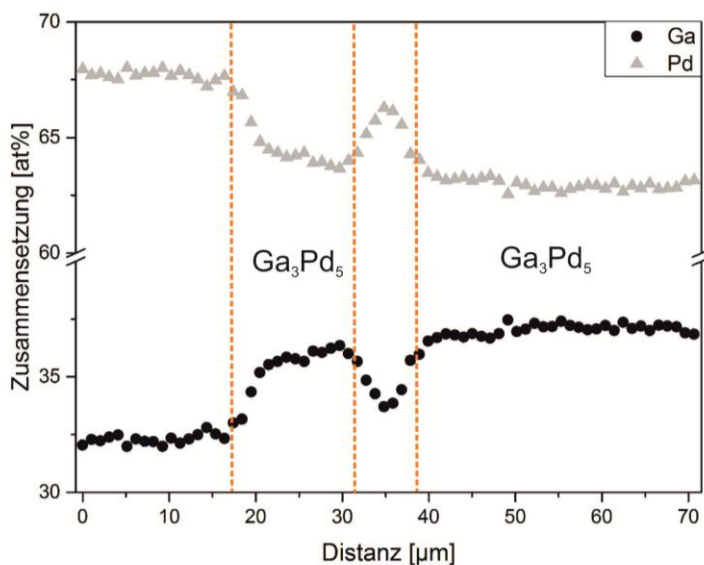


Abb. 118: Ergebnis des diagonalen Messprofils durch die zwei Lamellen. Es ist eindeutig in GaPd_2 und Ga_3Pd_5 unterscheidbar.

6.3.5.3 Dichtebestimmung

Für die Präzisionsdichtemessung des Kristalls wurde die Probe des Kristallbereichs (+Keim) vor Probe 7 gemessen, um die experimentelle Dichte von GaPd_2 mit der theoretischen Röntgendichte von GaPd_2 zu vergleichen. Die Vergleichsmessung der Dichten erfolgte an diesem Kristall, da hier ein ausreichend großes Probenvolumen zur Verfügung stand, welches benötigt wird, um ein Ergebnis mit hoher Genauigkeit zu erzielen. Die Probe besitzt eine Dichte von $\rho_x = 10,818 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$. Die ermittelte Massendichte stimmt demnach sehr gut mit der Röntgendichte von GaPd_2 ($D_x = 10,837 \text{ g/cm}^3$) überein. Kleinere Abweichungen können mit der Realstruktur des Kristalls begründet werden.

6.3.6 TEM-Messungen der Lamellen in der Probe QX558

Gegen Ende der durchgeführten Untersuchungen wurden in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe (MPI CPfS) TEM-Untersuchungen an der Probe QX558_2b (s. Abb. 119) durchgeführt. Aus EPMA-Analysen dieser Probe ist bekannt, dass sich zahlreiche Ga_3Pd_5 -Lamellen in dieser Probe befinden (s. Abschnitt 6.3.2.1).

Die Probenpräparation für die TEM-Messungen erfolgte ebenfalls am MPI-CPfS unter der Leitung von DR. ULRICH BURKHARDT. Aus der Probe wurde ein ca. $1 \times 0,2 \text{ mm}^2$ großes Stück herausgeschnitten. Anschließend wurde die Probe bis auf 30 μm Dicke poliert. Die finale Politur erfolgte mittels des Beschusses von Argon-Ionen an einer Präzisions-Ionen-Polier-Anlage (PIPS), sodass die Dicke des untersuchten Probenbereichs zwischen $10\text{-}20 \text{ nm}$ lag. Die Messungen am TEM wurden von DR. PAUL SIMON durchgeführt.

Es sollte untersucht werden, ob sich a) Nano-Lamellen im Kristall befinden und b) ob die Orientierungsbeziehungen der beiden Phasen, welche mit der Laue-Methode festgestellt wurden, in mikroskopischen Dimensionen bestätigt werden können.

In den Beugungsbildern der Phasen finden sich zum Teil Überstruktureflecke (s. Abb. 122) oder Überlagerungen der Beugungsbilder beider Phasen. Dies kann durch Stapelfehler mit einem fließenden Übergang zu kristallographisch wohldefinierten Lamellen erklärt werden.

Dieser bis zu 100 nm breite Übergangsbereich ist durch Nano-Lamellen mit einer Dicke von 10 – 30 nm gekennzeichnet (s. Abb. 120 & Abb. 121).

Die Elektronenbeugungsbilder der Probe bestätigen die Grenzflächenbeziehungen beider Phasen im Kristall, welche bereits mit der Laue-Methode festgestellt wurden. Im Beugungsbild zeigt sich, dass die jeweils lange Achse der beiden Phasen (GaPd_2 : $c = 7,71 \text{ \AA}$; Ga_3Pd_5 : $b = 10,54 \text{ \AA}$) senkrecht zu der gemeinsamen Grenzfläche steht (s. Abb. 119).

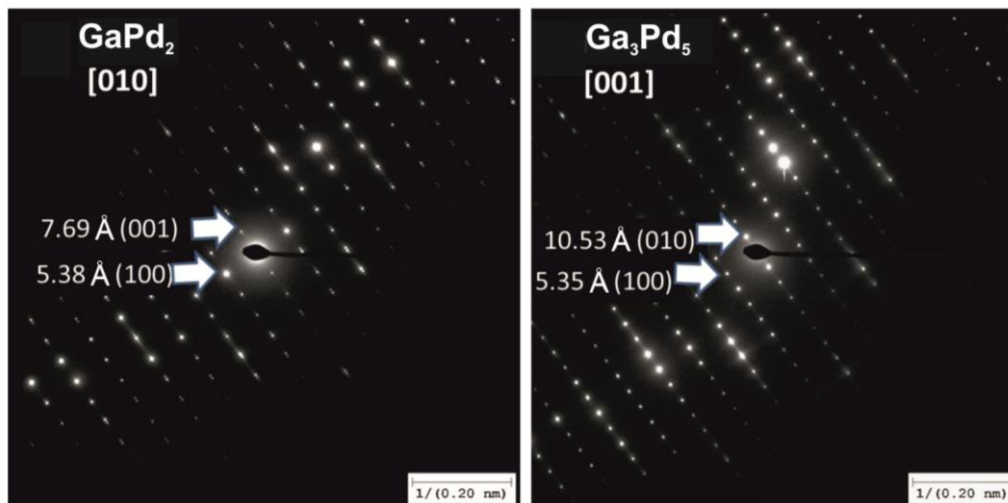


Abb. 119: Links: Elektronenbeugungsbild von GaPd_2 in [010]. Rechts: Elektronenbeugungsbild von Ga_3Pd_5 in [001]

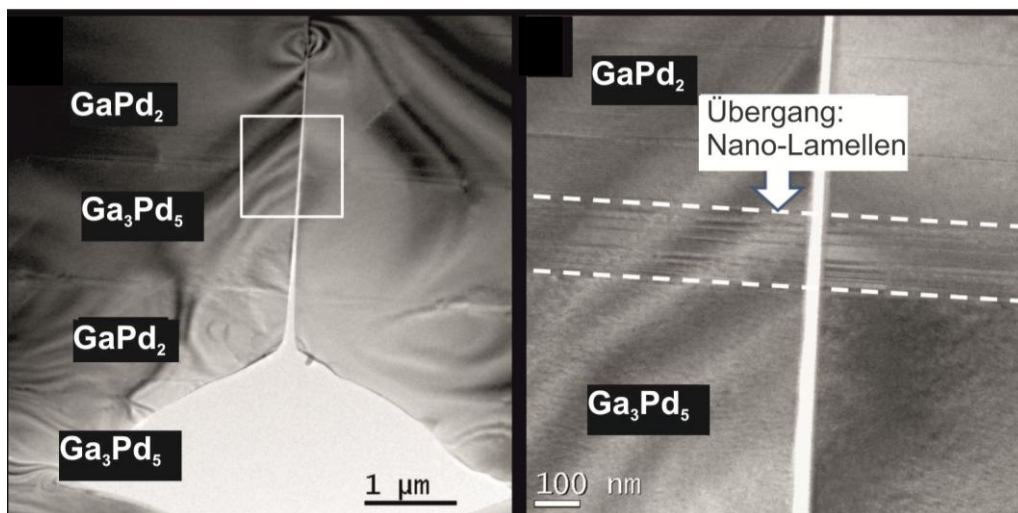


Abb. 120: Links: Übersicht der Probe mit einem alternierenden Wechsel zwischen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 . Rechts: Übergangsbereich zwischen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 mit einer höheren Auflösung. Zu sehen sind dünne Nano-Lamellen (10-30 nm Dicke).

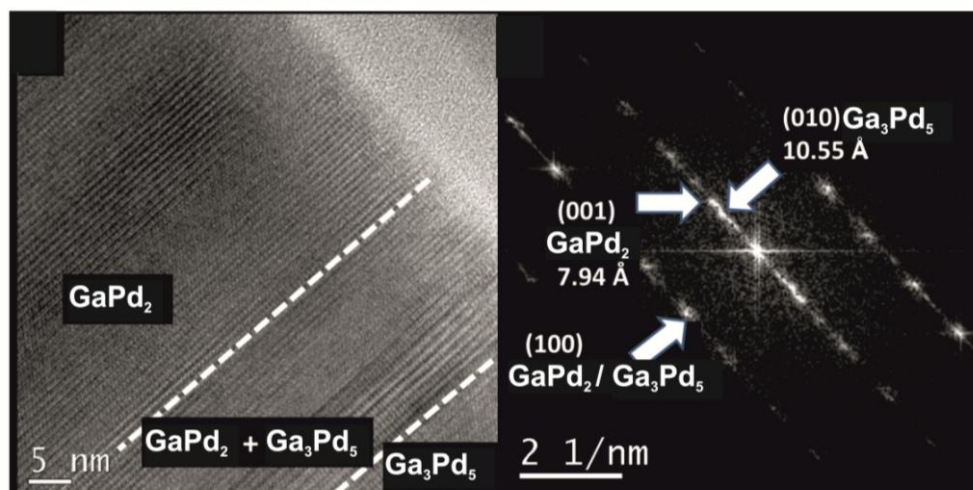


Abb. 121: Links: Hochaufgelöste Aufnahme der Übergangszone GaPd₂ betrachtet aus [001]-Richtung und Ga₃Pd₅ betrachtet aus [010]-Richtung. Rechts: FFT-Bild der Übergangszone zwischen GaPd₂ und Ga₃Pd₅. Zu sehen ist die Übereinstimmung und parallele Anordnung der c-Achse von GaPd₂ und der b-Achse von Ga₃Pd₅ mit einer gemeinsamen a-Achse.

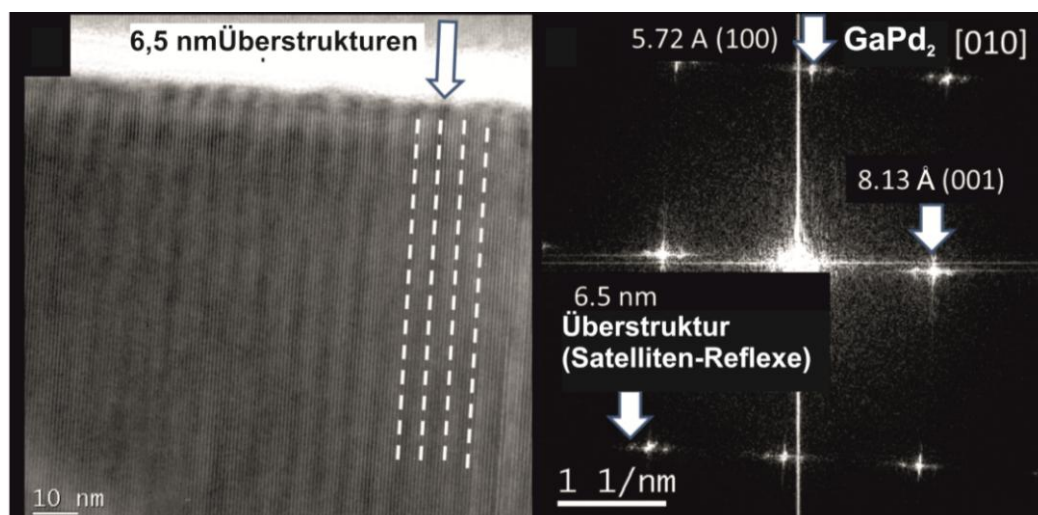


Abb. 122: Links: Überstruktur von GaPd₂ betrachtet aus [010]-Richtung. Zu sehen ist eine regelmäßige Stapelabfolge der GaPd₂-Lagen im Abstand von 6,5 nm, einige der Überstrukturlagen sind mit der gestrichelten Linie gekennzeichnet. Rechts: FFT-Bild, Überstruktur-Reflexe erscheinen als Satelliten-Reflexe in Richtung der c-Achse.

6.4 GaPd

Für die Phase GaPd wurden in dieser Arbeit keine weiteren Züchtungsexperimente durchgeführt, da diese bereits in der Masterarbeit [82] erfolgreich abgeschlossen wurden. Somit wird im folgenden Abschnitt lediglich eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Parameter gegeben.

GaPd ist eine kongruent schmelzende Verbindung mit einem Schmelzpunkt bei 1045 °C [27]. Es ist daher möglich, GaPd-Einkristalle aus a) einer galliumreichen Lösung, b) einer nahezu stöchiometrischen Lösung oder c) einer palladiumreichen Lösung zu züchten [35].

GILLE et al. [35] beschrieben bereits 2010 erstmalig die Züchtung von GaPd-Einkristallen mit dem Czochralski-Verfahren. Im Rahmen einer Masterarbeit wurde im Jahr 2012 ein mit Platin dotierter GaPd-Kristall mit dem Czochralski-Verfahren gezüchtet.

Ziel des Experimentes war es, Einkristalle zu züchten, aus denen Proben für spätere Oberflächenuntersuchungen präpariert wurden, um Hinweise über die Position der

Oberflächenatome in der Kristallstruktur von GaPd zu erhalten. Aufgrund des sehr geringen Unterschieds der Valenzelektronenanzahl von Gallium und Palladium sind die Atome sehr schwer mittels Rastertunnelmikroskopie voneinander unterscheidbar. Platin besitzt mehr Valenzelektronen als Palladium, sodass hier ein signifikanter Unterschied der Elektronenstruktur auf der Probenoberfläche mit der Rastertunnelmikroskopie abgebildet werden kann. Durch die Substitution von Palladium durch Platin ist es möglich, Informationen über die Position der Pd-Atome auf der Probenoberfläche zu erhalten. Platin wurde daher als „Marker“ für Palladium in diesem Experiment eingesetzt. Die Oberflächenuntersuchungen wurden von Kooperationspartnern am MPI-CPfS durchgeführt.

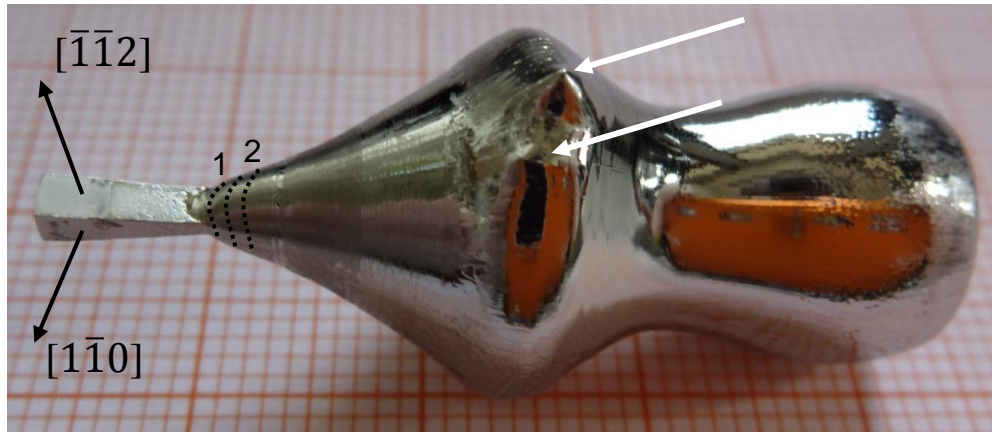


Abb. 123: GaPd:Pt – Kristall mit gekennzeichneten Probenpositionen. Die weißen Pfeile markieren zwei Ausstülpungen auf der Kristalloberfläche.

Der Kristall wurde in $[111]$ -Richtung gezüchtet. Auf dem Kristall sind keine Facetten zu erkennen. In $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung sind im Schulterbereich zwei kleine Ausstülpungen gewachsen (s. Abb. 123, Pfeil). Dafür gibt es zwei Erklärungen: 1.) Verunreinigungen wie Defekte oder auch Oxide führten während des Kristallwachstums zu den Unebenheiten auf der Kristallfläche oder 2.) Temperaturinhomogenitäten führten zu einer konstitutionellen Unterkühlung in der Schmelze, sodass sich an dieser Stelle des Kristalls Auswüchse bilden konnten. Sehr wahrscheinlich führte eine Kombination beider Prozesse zu den Unebenheiten auf der Kristalloberfläche [82].

6.4.1 EPMA-Untersuchungen

Für die Untersuchungen an der Elektronenstrahlmikrosonde wurde die Probe 2 (s. Abb. 123) verwendet. Ziel der Analysen war es, die Verteilung der Pt-Konzentration im zuerst gewachsenen Bereich des Kristalls zu messen.

Ein radiales Messprofil zeigt eine homogene Zusammensetzung von $49,9 \pm 0,3$ at% Ga, $49,6 \pm 0,3$ at% Pd und $0,48 \pm 0,04$ at% Pt der Probe (s. Abb. 124).

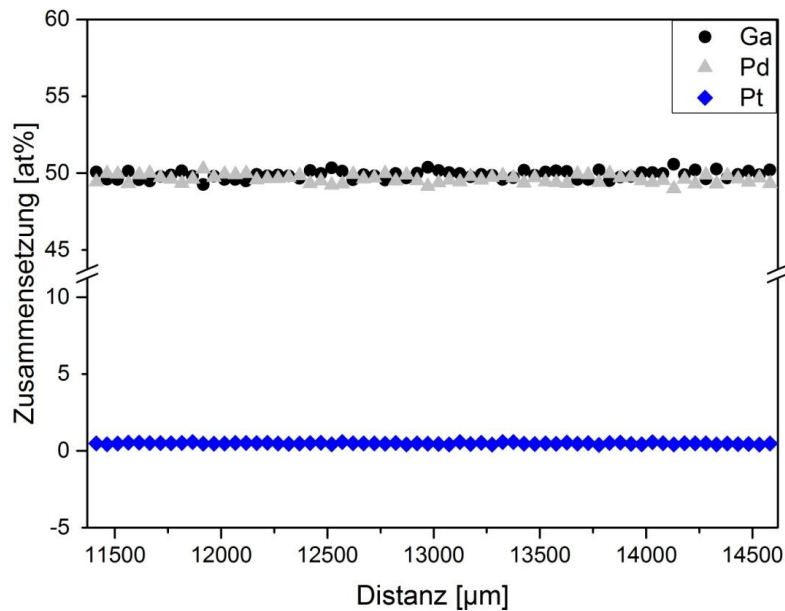


Abb. 124: Radiales Messprofil über die Probe 2.

Für die Ausgangszusammensetzung der Schmelze wurden 0,09 at% Pt und 44,91 at% Pd eingewogen (s. Tab. 1). Der Pt-Anteil der Schmelze kann über das Verhältnis $x_{Pt} = \frac{n_{Pt}}{n_{Pt}+n_{Pd}}$ angegeben werden. Dies ergibt einen Wert von 0,20 % Pt in der Ausgangszusammensetzung. Mittels EPMA-Analyse ergab sich ein Pt-Anteil von 0,48 at% in der gemessenen Probe 2 (s. Abb. 123). Gemäß dem Verhältnis $x_{Pt} = \frac{n_{Pt}}{n_{Pt}+n_{Pd}}$, mit $n_{Pd} = 44,91$ at%, ergibt sich ein Pt-Anteil von 0,96 % im oberen, zuerst gezüchteten Teil des Kristalls. Dies zeigt, dass bei höheren Züchtungstemperaturen (Züchtungsbeginn) bevorzugt Platin anstelle von Palladium in den Kristall eingebaut wurde.

GaPt ist mit einer Raumgruppe $P2_13$ isostrukturell zu GaPd (s. Abschnitt 3.5) und besitzt mit 1104 °C [88] einen höheren Schmelzpunkt als GaPd (1045 °C [27]). Aufgrund der gemeinsamen Kristallstruktur ist es wahrscheinlich möglich, dass sich ein pseudobinärer Mischkristall $\text{GaPd}_{1-x}\text{Pt}_x$ ausbilden kann. Da GaPt einen höheren Schmelzpunkt hat, baut sich zu Beginn des Experimentes bevorzugt Platin im Kristall ein ($k_0 > 1$), was sich in den EPMA-Analysen widerspiegelt (s. Abb. 125, 1). Mit fortschreitendem Kristallwachstum wird Platin durch Palladium ersetzt, sodass zu erwarten ist, dass im später gewachsenen Bereich des Kristalls sehr wenig oder gar kein Platin in den Kristall eingebaut wurde (s. Abb. 125, 2).

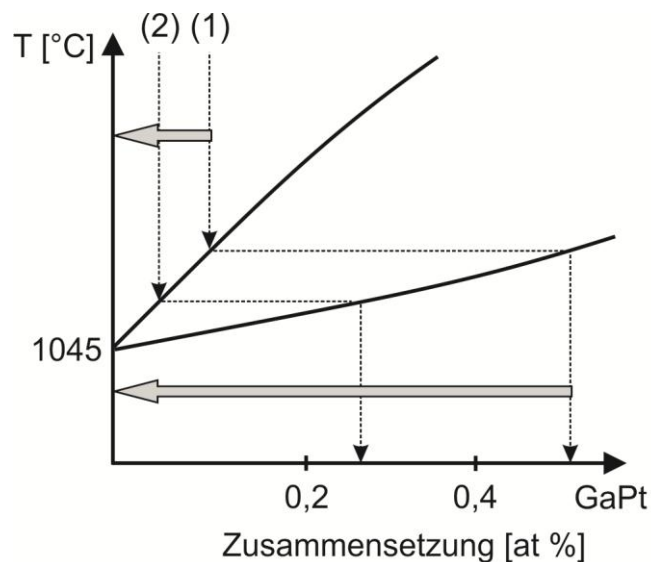


Abb. 125: Ausschnitt des theoretischen Phasendiagramms von GaPd - GaPt. Die grauen Pfeile kennzeichnen die Änderung der Zusammensetzung von Schmelze (oben) und Kristall (unten).

6.4.2 Dichtebestimmung

Für die Präzisionsdichtemessung des Kristalls wurde die Probe 2 verwendet. Für die Probe wurde eine Dichte von $\rho_x = 9,99 \pm 0,16 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Aufgrund der experimentell bestimmten Dichte kann der Anteil von GaPt berechnet werden. Bei einer Dichte von $9,965 \text{ g/cm}^3$ für GaPd und $14,908 \text{ g/cm}^3$ für GaPt (s. Tab. 25) ergibt sich ein Anteil von 0,40 % für GaPt. Dieser Wert stimmt gut mit den EPMA-Ergebnissen überein.

Tab. 25: Berechnung der Röntgendichte von GaPt.

Röntgendichte D_x für GaPt		
$Z = 4$	$M_{\text{Ga}} = 69,723 \text{ g/mol}$	$Z \cdot M = 1059.228 \text{ g/mol}$
$V = 118,37 \text{ \AA}^3$	$M_{\text{Pt}} = 195,084 \text{ g/mol}$	$V \cdot N_A = 71,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$
$N_A = 6,0022137 \cdot 10^{23}$	$M_{\text{Ga}} + M_{\text{Pt}} = 264.807 \text{ g/mol}$	$Z \cdot M / V \cdot N_L = \mathbf{14,908 \text{ g/cm}^3}$

7 DISKUSSION

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass Einkristalle der drei Phasen Ga_7Pd_3 , GaPd und GaPd_2 erfolgreich mittels Czochralski-Verfahren aus galliumreichen, nicht-stöchiometrischen Hoch-Temperatur-Lösungen gezüchtet werden können.

Im Vergleich zur Einkristallzüchtung aus stöchiometrischen Schmelzen mit dem Czochralski-Verfahren, treten bei der Lösungszüchtung einige Besonderheiten auf.

7.1 Lösungszüchtung nach Czochralski

Das Grundprinzip der Czochralski-Methode ist sowohl bei der Lösungszüchtung wie auch bei der Einkristallzüchtung aus stöchiometrischen Schmelzen identisch. Bei beiden Varianten wird ein Impfkristall mit einer Ausgangsschmelze in Kontakt gebracht. Der wachsende Einkristall wird anschließend bei gegenläufiger Rotation von Tiegel und Kristall mit einer definierten Ziehgeschwindigkeit aus der Schmelze gezogen (s. Abschnitt 5.1).

Bei der Lösungszüchtung erfolgt die Züchtung der Einkristalle aus nicht-stöchiometrischen Lösungen. Die Liquidustemperatur einer Phase ist dabei niedriger als der Schmelzpunkt ihrer höchstschmelzenden Verbindung.

Ein weiterer Unterschied der Lösungszüchtung gegenüber der Züchtung aus einer stöchiometrischen Schmelze sind die sehr geringen Ziehgeschwindigkeiten. Während der Züchtung aus einer galliumreichen Lösung besitzt Gallium als Lösungsmittel einen größeren Anteil an der Nährlösung des Kristalls. Somit wird weniger Gallium in den Kristall eingebaut als in der Ausgangsschmelze angeboten wird, was zu dessen Anreicherung an der Phasengrenze führt. Der Verteilungskoeffizient von Gallium bei den verwendeten Züchtungstemperaturen ist immer kleiner eins ($k_0 < 1$) (s. Abschnitt 4.6.1). Generell gilt, je größer der Unterschied zwischen der Zusammensetzung der Ausgangsschmelze und der des wachsenden Kristalls ist, desto mehr wird von der Überschuskomponente an der Phasengrenze angereichert. Dies bedingt zunehmend komplexere Transportvorgänge und wachstumskinetische Prozesse an der Phasengrenze. Um einen ausreichenden Materialtransport an der Phasengrenze sicherzustellen, werden bei der Lösungszüchtung sehr geringe Ziehgeschwindigkeiten (s. Abschnitt 5.1) eingesetzt, um einen Abtransport der Überschuskomponente von der Phasengrenze zu unterstützen und somit einen Konzentrationsausgleich zu ermöglichen. Dadurch kann das Risiko von Lösungsmiteleinschlüssen im Kristall reduziert oder gänzlich verhindert werden (s. Tiller-Kriterium Abschnitt 4.6.2).

Dennoch ist die Gefahr der konstitutionellen Unterkühlung und der daraus folgenden Bildung von Dendriten und Einschlüssen bei der Lösungszüchtung wesentlich höher, als bei der Züchtung aus der Schmelze. Während bei der Züchtung aus der Schmelze die auftretende Kristallisationswärme ein weiteres Wachstum von Dendriten an der Wachstumsfront langfristig dämpft und somit die Gefahr der konstitutionellen Unterkühlung wesentlich geringer ist, erfolgt bei der Lösungszüchtung nur lokal an der Phasengrenze eine Dämpfung der konstitutionellen Unterkühlung.

Durch die Verwendung eines arteigenen Keims wird Ga während der Kristallisation abgestoßen. Der Kristallisationsprozess wird durch das überschüssige Ga makroskopisch gedämpft. Die konstitutionelle Unterkühlung ist dabei geringer als bei der Züchtung aus der Schmelze. Durch den geringeren Materialtransport an der Phasengrenze schreitet die

konstitutionelle Unterkühlung bei der Lösungszüchtung jedoch weiter voran, sodass die Gefahr der Einschlussbildung und das Wachstum von Dendriten wesentlich höher ist.

Bei der Lösungszüchtung entspricht die Liquidustemperatur (T_L) der Schmelztemperatur (T_m) bei der Züchtung aus der Schmelze und dient ebenso der Regulierung des Kristalldurchmessers. Mit dem Verlauf der Liquiduskurve einer Ga-reichen Lösung ändert sich deren Liquidustemperatur mit der Zusammensetzung der Lösung. Da diese Zusammensetzung während des Züchtungsverlaufs, d.h. mit fortschreitender Kristallisation, immer Ga-reicher wird, hängt die zeitliche Veränderung der Liquidustemperatur von zahlreichen Faktoren ab. Dies sind i.W. die Zusammensetzung der Ausgangsschmelze und jener der kristallisierenden Phase, die Ziehgeschwindigkeit sowie der Durchmesser des wachsenden Kristalls, d.h. die pro Zeiteinheit wachsende Kristallmenge.

Ga_7Pd_3 und $GaPd$ sind sogenannte Strichphasen mit einem engen Zusammensetzungsgebiet (s. Abschnitt 3.1), $GaPd_2$ weist hingegen ein sehr breites Existenzgebiet auf. Deshalb sind bei $GaPd_2$ stärkere Segregationseffekte in axialer Richtung zu erwarten, was eine zunehmend galliumreichere Zusammensetzung des gezüchteten Einkristalls zur Folge hat (s. Abschnitt 4.6.1). $GaPd_2$ und $GaPd$ werden bei hohen Temperaturen gezüchtet, wobei $GaPd_2$ die Hochtemperaturphase von beiden ist (s. Abb. 6). Durch die hohen Züchtungstemperaturen herrscht bei beiden Phasen ein besserer Materialtransport an der Phasengrenze als bei Ga_7Pd_3 , welche erst unterhalb des Peritektikums von $460^\circ C$ [27] gezüchtet werden kann. Die niedrigen Temperaturen verlangsamen den Materialtransport und sind ein wesentlicher Faktor für die Ausbildung galliumreicher Einschlüsse im Kristall. Obwohl $GaPd_2$ bei hohen Temperaturen ($> 1050^\circ C$) gezüchtet wurde, waren Einschlüsse in den ersten gezüchteten Kristallen zu beobachten. Deren Bildung und Verhinderung wird im anschließenden Abschnitt zusammenfassend diskutiert. Für die Züchtung von $GaPd$ begünstigen die hohen Züchtungstemperaturen (etwa $1000^\circ C$) und eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung der Ausgangsschmelze eine Verhinderung der Ausbildung von Einschlüssen.

7.2 Einschlussbildung und -verhinderung

In den Einkristallen der Phasen Ga_7Pd_3 und $GaPd_2$ wurden Einschlüsse galliumreicher Nährlösung beobachtet, deren Entstehung auf verschiedene Prozesse beruhen. Die Ursachen der Einschlüsse können zurückgeführt werden auf: (a) eine Anreicherung von Gallium an der Phasengrenze, (b) einen unzureichenden Materialtransport an der Phasengrenze, (c) den Zusammensetzungsunterschied zwischen Ausgangsschmelze und Kristall, (d) die Züchtungstemperaturen sowie (e) den teilweise sehr geringen Temperaturgradienten in metallischen Schmelzen.

(1) Ga₇Pd₃

Eine Herausforderung der Einkristallzüchtung von Ga₇Pd₃ ist, dass diese Phase nur aus einer nicht-stöchiometrischen Lösung, bei Temperaturen unterhalb von 460 °C gezüchtet werden kann. Die niedrigen Temperaturen sorgen für einen geringen Temperaturgradienten in der Schmelze, was einen erschwerten Abtransport des überschüssigen Galliums von der Phasengrenze (erniedrigter Diffusionskoeffizient) zur Folge hat und somit die Bildung von Lösungseinschlüssen fördert (s. Abschnitt 6.1).

Eine Verringerung der Ziehgeschwindigkeit auf den sehr niedrigen Wert von 10,8 µm/h brachte keinen einschlussfreien Einkristall [32]. Eine weitere Reduzierung der Ziehgeschwindigkeit ist praktisch nicht sinnvoll umsetzbar. Zum einen hätte dies eine extrem lange Dauer des Experiments zur Folge. Zum anderen wäre die Translationsbewegung des Schrittmotors nicht mehr kontinuierlich, da die Ziehbewegung über kleine Stufen vom Schrittmotor ausgeführt wird.

Die einzige Möglichkeit den Materialtransport an der Phasengrenze zu verbessern besteht in einer drastischen Erhöhung der Kristallrotationsrate von 10 - 30 rpm (bei GaPd und GaPd₂ üblich) auf Rotationsraten von 250 - 440 rpm. Die Schmelze wird so effektiver durchmischt, da durch die erzwungene Konvektion die Diffusionsschicht verringert und die konstitutionelle Unterkühlung eingeschränkt bzw. verhindert wird. Dies konnte anhand von Modellexperimenten und -berechnungen von HANFSTAENGL und ESCHENBACHER belegt werden und wurde anschließend auf die Czochralski-Züchtung übertragen (s. Abschnitt 6.1.3).

(2) GaPd₂

Im Fall von GaPd₂ können trotz hoher Züchtungstemperaturen Einschlüsse galliumreicher Nährlösung im Kristall auftreten. Diese treten rotationssymmetrisch am Rand der Proben auf (Probe QX552). Die Ausbildung dieser Anordnung kann mit einer kurvigen Phasengrenze begründet werden (s. Abb. 63). Überflüssiges Gallium sammelte sich vor allem in den konkav gekrümmten Bereichen der Phasengrenze an und konnte von dort nicht schnell genug abtransportiert werden. Dies führte dort zu einer weiteren Anreicherung von Gallium in der Lösung, was eine konstitutionelle Unterkühlung begünstigt. Im Laufe des Experiments schaukelte sich dieser Mechanismus immer weiter auf, sodass der Kristall Einschlusstropfen der galliumreichen Nährlösung eingebaut hat. Der Kristallisationspfad der Einschlüsse ist durch EPMA- und DTA-Messungen gut verstanden und im Phasendiagramm komplett nachvollziehbar.

In weiteren Züchtungsexperimenten (QX558, QX571, QX587) wurden gleichzeitig (a) die Ziehgeschwindigkeiten reduziert, um den Abtransport des überschüssigen Galliums zu verbessern, und (b) eine palladiumreichere Zusammensetzung der Ausgangssubstanz gewählt, um bei höheren Temperaturen zu züchten, was ebenfalls zu einem verbesserten Materialtransport führt. QX552 ist mit einer kontinuierlichen Ziehgeschwindigkeit von 0,15 mm/h gezüchtet worden. In den nachfolgenden Experimenten wurde die Ziehgeschwindigkeit von 0,10 mm/h schrittweise auf 0,025 mm/h reduziert. Die Analysen der Kristalle zeigen, dass dies erfolgreich die Einschlussbildung in den GaPd₂-Kristallen verhindert.

Eine drastische Erhöhung der Kristallrotationsrate wie bei Ga₇Pd₃ ist bei GaPd₂ nicht nötig, um Einschlüsse zu verhindern.

Es konnte in dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden, ob die Form der Phasengrenze mit der Züchtungsrichtung zusammenhängt.

7.3 Entmischungslamellen in GaPd₂-Kristallen

Bei der Phase GaPd₂ traten bei allen Kristallen im unteren, später gewachsenen Bereich Lamellen auf. Diese konnten anhand von EPMA- und XRD-Analysen größtenteils der Phase Ga₃Pd₅ zugeordnet werden. Für die Diskussion des Entmischungsmechanismus der Lamellen werden die Ergebnisse aus Temperexperimenten, Laue-, EPMA- und TEM-Untersuchungen zusammenfassend betrachtet.

Im Ga-Pd-System kann die beobachtete Phasenentmischung in Ga₃Pd₅-Lamellen nur bei der Phase GaPd₂ auftreten. Die Züchtung der Einkristalle erfolgte auf der galliumreichen Seite des Stabilitätsbereichs, aus einer nicht-stöchiometrischen Schmelze. Während des Experiments werden sowohl die Nährlösung, wie auch der gewachsene Kristall kontinuierlich galliumreicher. Aufgrund der retrograden Löslichkeit von Gallium in der Kristallstruktur von GaPd₂ führt dies, bei abnehmenden Temperaturen, zur Bildung der Nachbarphase Ga₃Pd₅. Diese Festkörperentmischung ist anschließend anhand von Lamellen beider Phasen zu beobachten.

Thermodynamisch ist dieser Vorgang damit zu erklären, dass jedes System bestrebt ist, den Zustand der niedrigsten freien Enthalpie G zu erreichen. Dies wird in realen Lösungen bei Mehrkomponentensystem über die Entmischung in zwei Phasen erreicht. Die Entmischung über Diffusionsprozesse kann dabei z. B. über Keimbildung oder spinodale Entmischung erfolgen (s. Abschnitt 4.7.1 & 4.7.2). Ein weiterer Bildungsmechanismus der Lamellen könnte das Konzept der Verwachsung von komplexen, intermetallischen Strukturen nach GRIN [89] sein. Demnach können komplexe Kristallstrukturen innerhalb eines chemischen Systems durch Segmente einfacherer Grundstrukturen aufgebaut werden. Diese einfacheren Strukturen werden als *parent structure types* (übergeordnete Ausgangsstruktur - Elternstruktur) bezeichnet. GRIN zufolge kann jede Struktur über die bestehende Formel der Ausgangsstruktur beschrieben werden. Bezogen auf das Ga-Pd-System könnte dies bedeuten, dass die Phasen Ga₃Pd₅ und Ga₄Pd₅ aus den Ausgangsstrukturen der Phasen GaPd und GaPd₂ hervorgegangen sind. Für Ga₄Pd₅ gilt: $3\text{GaPd} + \text{GaPd}_2$ und für Ga₃Pd₅: $\text{GaPd} + 2\text{GaPd}_2$ [89].

7.3.1 Auswertung der Temperexperimente

Anhand der Temperexperimente sollte geklärt werden, ob die Festkörperentmischung der Phasen GaPd₂ und Ga₃Pd₅ nach Abschluss des Züchtungsexperiments initiiert und durch die Wahl einer bestimmten Tempertemperatur gezielt gesteuert werden kann.

Die Annahme der Festkörperentmischung wurde sowohl durch die Temperexperimente an einkristallinen Proben, wie auch an gepulverten Proben bestätigt. Eine Zunahme des Ga₃Pd₅-Anteils findet bei beiden Probenvarianten in einem Temperaturbereich von 750 – 800 °C statt. Bei höheren Temperaturen (850 – 1000 °C) ist eine Reduzierung des Ga₃Pd₅-Anteils zu beobachten. Anhand der einkristallinen Proben ist erkennbar, dass mit zunehmender Temperatur die Lamellen zugunsten von größeren Ga₃Pd₅-Körnern am Probenrand zurücktreten. Ein ähnliches Phänomen ist auch in ungetemperten Kristallquerschnitten anderer GaPd₂-Kristalle zu beobachten. Dort gehen die Lamellen

teilweise in Ga_3Pd_5 -Körner über, die einen Saum am Rand des Kristalls bilden. Dies spricht für einen Prozess, der zunächst mit der Ausbildung von Lamellen über die gesamte Breite des Kristalls beginnt. Anschließend diffundieren die Ga-Atome Richtung Rand der Probe, was zum Wachstum der größeren, homogenen Ga_3Pd_5 -Bereiche sorgt. Dieser Vorgang kann über die abnehmende Oberflächenenergie der Ga_3Pd_5 -Bereiche erklärt werden, da die primären Lamellen eine deutlich größere Oberfläche aufweisen, als die finalen Körner am Rand. Es zeigte sich jedoch, dass die Vorgänge nicht immer reproduzierbar sind. Dies wird besonders deutlich bei den bei 880 °C getemperten Proben. In der Probe aus Temperreihe 1 bildeten sich am Rand große Ga_3Pd_5 -Körner, wohingegen die Probe aus Temperreihe 2 lediglich einen breiten, lamellenartigen Bereich aus Ga_3Pd_5 aufweist. Eine schlüssige Erklärung dafür wurde bisher nicht gefunden. Es kann nur vermutet werden, dass dieses Phänomen im Zusammenhang mit der Position der Probe in der Temperkassette steht. Die Proben mit der jeweils niedrigsten Tempertemperatur aus Temperversuch 1 und 2 weisen eine ähnliche Struktur auf, obwohl sich deren Tempertemperaturen um 115 K unterscheiden.

Die Temperexperimente an gepulverten Proben bestätigen die Gegenwart der Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 . Zusätzliche Peaks, die bisher keiner der beiden Phasen zugeordnet werden können, finden sich in den Diffraktogrammen der Temperreihen 1 und 3. Eine Reaktion der Probe mit der Kieselglasampulle ist ausgeschlossen. Nach einem Abgleich des Diffraktogramms mit der kristallographischen Strukturdatenbank ICSD konnte keine Übereinstimmung mit Ga-Si, Pd-Si oder Ga-Pd-Si Verbindungen gefunden werden. Ebenso gibt es keine Übereinstimmung mit den jeweiligen Oxiden, wie zum Beispiel Ga_2O_3 oder andere Pd-O oder Ga-Pd-Verbindungen. Die Ergebnisse der Pulverproben weisen somit auf das Vorhandensein weiterer Phasen oder struktureller Unregelmäßigkeiten hin. Eine abschließende Erklärung kann bisher nicht gegeben werden.

Besonders erstaunlich sind die Ergebnisse des dritten Temperexperiments, für das die Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 im Verhältnis 1:1 gemischt wurden. In diesen Proben finden sich ebenfalls zusätzliche Peaks und die Peakintensitäten entsprechen nicht den zu erwartenden Werten. Dies legt nahe, dass beide Phasen miteinander reagieren und Entmischungsvorgänge ablaufen, die noch unverstanden sind. Eine Rietveld-Verfeinerung konnte bei diesen Proben nicht erfolgreich durchgeführt werden. Aufgrund der unstimmigen Peakintensitäten kann davon ausgegangen werden, dass die Atompositionen und der Besetzungsgrad der Atome verändert sind. Mittels eines LeBail-Fits sind beide Phasen eindeutig identifiziert worden. Da bei dieser Methode nur die Profil- und Gitterparameter verfeinert werden, ist dies ein weiterer Hinweis darauf, dass die Intensität der Reflexe aufgrund der verschobenen Atompositionen oder einem falschen Besetzungsgrad nicht mit Rietveld angefitet werden können.

Anhand der einkristallinen Proben ist der Nachweis erbracht worden, dass die Entmischung der Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 durch nachträgliches Tempern der Proben hervorgerufen wird. Es ist noch nicht abschließend geklärt, ob es sich bei den dabei entstehenden galliumreichen Lamellen immer um reines Ga_3Pd_5 handelt. Zur Klärung dieser Frage ist die räumliche Auflösung der Elektronenstrahlmikrosonde unzureichend. Für aussagekräftigere Ergebnisse sind Messungen mittels TEM an diesen Proben notwendig. Wie in Abschnitt 6.3.6 gezeigt wurde, war es mit dieser Methode erstmals möglich, Nano-Lamellen in den Proben nachzuweisen. Durch Elektronenbeugungsbilder besteht zudem die Möglichkeit, die kristallographische Orientierung der beteiligten Phasen zu bestimmen.

7.3.2 Entmischungsmechanismen

GaPd_2 und Ga_3Pd_5 haben beide eine orthorhombische Kristallstruktur und weisen zudem sehr ähnliche Paare an Gitterkonstanten auf ($(001)_{\text{GaPd}_2} \parallel (010)_{\text{Ga}_3\text{Pd}_5}$). Dies ermöglicht die Ausbildung einer nahezu versetzungsfreien, gemeinsamen Grenzfläche, was mit Laue- und TEM-Messungen bestätigt wurde. EPMA-Messungen zeigen eine unregelmäßige Abfolge der Lamellen mit einem scharfen Übergang zwischen beiden Phasen. Deren Zusammensetzungen entsprechen (mit Ausnahme der Probe QX571) der von GaPd_2 und Ga_3Pd_5 . Anhand dieser Beobachtungen ist eine Aussage über den Bildungsmechanismus nicht zu treffen, da die vollständig entmischten Lamellen sowohl über Keimbildung als auch über spinodale Entmischung entstanden sein könnten. Einen möglichen Hinweis auf eine spinodale Entmischung könnte Probe QX571 liefern. Hier weisen die Lamellen lediglich eine galliumreiche Zusammensetzung auf, die noch nicht der Phase Ga_3Pd_5 entspricht. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass aufgrund des mehrere μm^3 großen Anregungsvolumens der Elektronenstrahlmikrosonde ebenso Teile der umgebenden GaPd_2 Phase mit in die Analyse einfließen. Ebenso besteht die Möglichkeit, dass es sich hierbei nicht um eine einzige Lamelle handelt, sondern um ein Bündel vieler dünner Lamellen der Phase Ga_3Pd_5 , was ebenfalls eine Mischanalyse zur Folge hätte.

In der Literatur finden sich zahlreiche Untersuchungen von Entmischungsprozessen an verschiedenen Systemen wie z.B. Klinopyroxenen [90]. Dort wird beschrieben, dass eine spinodale Entmischung gewöhnlich über drei Stadien verläuft. Im ersten Fall lagen bei STYRSA [90] zunächst Inseln vor, welche bei TEM-Untersuchungen als dunkle Bereiche zu identifizieren waren. Eine Phasentrennung war nicht erkennbar. Als zweites Stadium beschreibt STYRSA die Verteilung der kleinen Inseln in verschiedenen Entmischungsrichtungen, welche ein „Tweed“-Muster ausbildeten. Dieses Muster wird in vielen Arbeiten als ein erster Hinweis auf eine spinodale Entmischung gedeutet. Erst im letzten Stadium waren bei STYRSA entmischte Lamellen vorzufinden, welche sich in einer bestimmten Orientierung in der Matrix ausrichteten und je nach Zusammensetzung eine sehr präzise Anpassung der entmischten Phasen an das Kristallgitter erlaubten.

STYRSA führt weiter aus, dass mittels Elektronenbeugungsbildern frühe Stadien lamellarer Entmischungen identifizierbar wären: Im Fall der Keimbildung sind mit Beginn der Entmischung zwei unterschiedliche reziproke Gitter im SAED-Bild (*selected area electron diffraction*-Feinbereichselektronenbeugung) zu erkennen. Bei der spinodalen Entmischung wäre zu Beginn des Entmischungsvorgangs hingegen nur ein reziprokes Gitter zu sehen.

Ein weiteres Merkmal für spinodale Entmischung sind Satelliten- oder Überstrukturreflexe im Elektronenbeugungsbild [91, 92]. HIRSCH et al. [93] beschreiben, dass Satellitenreflexe durch eine periodische Anordnung von entmischten Lamellen entstehen, wodurch eine Überstruktur aufgebaut wird.

TEM-Untersuchungen der lamellenhaltigen Proben zeigen ebenso alternierende Bereiche der beiden Phasen GaPd_2 und Ga_3Pd_5 . Es handelt sich dabei um deutlich entmischte Strukturen, wobei zwischen beiden Phasen ein Übergangsbereich mit Nano-Lamellen zu beobachten ist. Diese Beobachtungen sprechen zunächst gegen eine spinodale Entmischung und für den Prozess der Keimbildung. Zusätzlich spricht gegen eine spinodale Entmischung, die Absenz einer gemeinsamen „Mutterphase“ aus der beide Phasen hervorgegangen sein müssten.

Wiederum zeigen Elektronenbeugungsbilder Überstrukturreflexe, die nur zum Teil der Phase

GaPd₂ zugerechnet werden können. Die zusätzlichen Reflexe können weder GaPd₂ noch Ga₃Pd₅ zugeordnet werden und sprechen für das Vorhandensein einer bisher nicht näher identifizierbaren Struktur.

Eine mögliche Erklärung könnte die Theorie der *parent structure types* von GRIN liefern. Demnach könnten die Lamellen der Phase Ga₃Pd₅ aus Stapelfolgen verschiedener Grundstrukturen (z.B. GaPd + 2GaPd₂) aufgebaut sein.

Eine endgültige Klärung des Bildungsmechanismus der Lamellen kann in dieser Arbeit nicht gegeben werden. Weitere TEM-Messungen könnten hier Klarheit bringen.

7.4 Zusammenfassung der optimalen Züchtungsparameter für die Phasen Ga₇Pd₃, GaPd und GaPd₂

Alle drei Phasen können mit dem Czochralski-Verfahren aus nicht-stöchiometrischen, galliumreichen Lösungen gezüchtet werden. Für die Phase Ga₇Pd₃ stellt die Lösungszüchtung die einzige Möglichkeit der Züchtung dar. GaPd und GaPd₂ können auch aus kongruenten Schmelzen gezüchtet werden.

Die niedrigsten Züchtungstemperaturen müssen für die Phase Ga₇Pd₃ angewendet werden, da diese erst unterhalb des Peritektikums bei 460 °C [27] gebildet werden kann. Die durchschnittliche Ausgangszusammensetzung lag bei Ga₈₇Pd₁₃, was einer Liquidustemperatur von 440 °C entspricht. Bei 335 °C wurde der Kristall von der Schmelze getrennt. Die Ziehrichtung war bei allen Experimenten [100]. Die niedrigen Temperaturen bedingen einen stark erniedrigten Materialtransport an der Phasengrenze, was bei einer Ziehgeschwindigkeit von 0,10 – 0,025 mm/h und einer Kristallrotationsrate von 10 – 30 rpm zu Einschlüssen der galliumreichen Nährlösung in dem Kristall führte. Für eine Verbesserung des Materialtransports an der Phasengrenze wurde zunächst die Ziehgeschwindigkeit auf 0,0107 mm/h reduziert. Dennoch waren Einschlüsse im Kristall enthalten. Eine weitere Reduzierung der Ziehgeschwindigkeit ist technisch nicht sinnvoll realisierbar. Eine Verhinderung der Einschlüsse konnte durch eine stark erhöhte Kristallrotationsrate von 250 – 400 rpm erreicht werden.

Die Phase GaPd wurde in den Richtungen [100] und [111] mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,15 mm/h gezüchtet. Die durchschnittliche Ausgangszusammensetzung lag bei Ga₅₅Pd₄₅, was einer Liquidustemperatur von 1000 °C entspricht. Bei 925 °C wurde der Kristall von der Schmelze getrennt. Es wurden keine Einschlüsse oder Entmischungen beobachtet.

Die GaPd₂-Einkristalle wurden jeweils in den drei niedrig indizierten Richtungen [001], [010] und [100] gezüchtet. Die durchschnittliche Ausgangszusammensetzung lag bei Ga₃₉Pd₆₁, was einer Liquidustemperatur von 1200 °C entspricht. Die Kristalle QX552, QX558 und QX571 wurden oberhalb des Peritektikums von 1027,8 °C von der Schmelze getrennt. Bei einer Ziehgeschwindigkeit von 0,15 mm/h wurden im zuletzt gewachsenen Bereich (Kristall QX552) Einschlüsse der galliumreichen Nährlösung gefunden. Durch eine Reduzierung der Ziehgeschwindigkeit auf 0,025 mm/h kann die Bildung von Einschlüssen verhindert werden (Kristalle QX558, QX571, QX587). Aufgrund der retrograden Löslichkeit von Gallium auf der galliumreichen Seite der Phase GaPd₂ kann es bei Abkühlung unterhalb von etwa 1030 °C zu einer Ausscheidung der Nachbarphase Ga₃Pd₅ kommen. Dieses Phänomen tritt nur im galliumreichen Abschnitt der GaPd₂-Kristalle auf.

LITERATUR

- [1] ZIMMERMANN, H. & R. WALZL, Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, *Ethylene*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA (2011) 1-75.
- [2] PIRINGER, O.G. & A. L. BANER, Plastic Packaging, *Polyethylene*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA (2008) 32-35.
- [3] BORODZIŃSKI, A. & G. C. BOND, *Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts. Part I. Effect of Changes to the Catalyst During Reaction*. Catal. Rev. **48** (2006) 91-144.
- [4] BORODZIŃSKI, A. & G. C. BOND, *Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts. Part II. Steady-State Kinetics and Effects of Palladium Particle Size, Carbon Monoxide and Promoters*. Catal. Rev. **50** (2008) 379-469.
- [5] TAMARU, K., *Selective Catalysis. The Catalytic Reaction between Acetylene and Hydrogen*. Bull. Chem. Soc. Jpn. **29** (1950) 64-66.
- [6] BOS, A. N. R. & K. R. WESTERTEP, *Mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of ethyne and ethene*. Chem. Eng. Process. **32** (1993) 1-7.
- [7] BAILEY, S. & F. KING, Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis, *Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation*. Chem. Eng. Process. Wiley-VCH Verlag GmbH (2001) 351-360.
- [8] LEWIS, F. A., *The Palladium Hydrogen System*. Academic Press, London (1967) 1-178.
- [9] LANGHAMMER, C., ZORIĆ I. & B. KASEMO, *Hydrogen Storage in Pd Nanodisks Characterized with a Novel Nanoplasmonic Sensing*. Nano Lett. **7** (2007) 3122-3127.
- [10] JEWELL, L. L. & B. H. DAVIS, *Review of absorption in the hydrogen-palladium system*. Appl. Catal. A **310** (2006) 1-5.
- [11] BOND, G. C., DOWDEN, D. A. & N. MACKENZIE, *The Selective Hydrogenation of Acetylene*. Trans. Farad. Soc. **54** (1958) 1537-1546.
- [12] SHERIDAN, G. C., DOWDEN, D. A. & N. MACKENZIE, *The Metal-catalysed Reaction between Acetylene and Hydrogen. Part V. Reaction over Palladium, Iron, and Some Other Catalysts*. J. Chem. Soc. **122** (1945) 470-476.
- [13] MOLNÁR, Á., SÁRKÁNY, A. & M. VARGA, *Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity*. J. Mol. Catal. A-Chem. **173** (2001) 185-221.
- [14] ARMBRÜSTER, M., KOVNIR, K., BEHRENS, M., TESCHNER, D., GRIN, Y. & R. SCHLÖGL, *Pd-Ga Intermetallic Compounds as Highly Selective Semihydrogenation Catalysts*. J. Am. Chem. Soc. **132** (2010) 14745-14747.
- [15] ARMBRÜSTER, M., SCHLÖGL, R. & Y. GRIN, *Intermetallic compounds in heterogeneous catalysis-a quickly developing field*. Sci. Technol. Adv. Mater. **15** (2014) 1-17.
- [16] TAMARU, K., *On the Retardation of Catalysis. The Catalytic Reaction between Acetylene and Hydrogen*. Bull. Chem. Soc. Jpn. **23** (1950) 180-184.

- [17] AHN, I. Y., LEE, J. H., KIM, S. K. & S. H. MOON, *Three-stage deactivation of Pd/SiO₂ and Pd-Ag/SiO₂ catalysts during the selective hydrogenation of acetylene*. Appl. Catal. A-Gen. **360** (2009) 38-42.
- [18] SACHTLER W. M. H., *Chemisorption Complexes on Alloy Surfaces*. Catal. Rev.-Sci. Eng. **14** (1976) 193-210.
- [19] OSSWALD J., *Active-Site Isolation for the Selective Hydrogenation of Acetylene: the Pd-Ga and Pd-Sn Intermetallic Compounds*. Dissertation an der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin (2006) 1-163.
- [20] KOVNIR, K., ARMBRÜSTER, M., TESCHNER, D., VENKOV, T. V., JENTOFT, F. C., KNOP-GERICKE, A., GRIN, Y. & R. SCHLÖGL, *A new approach to well-defined, stable and site-isolated catalysts*. Sci. Tech. Adv. Mater. **8** (2007) 420-427.
- [21] OSSWALD, J., GIEDIGKEIT, R., JENTOFT, R. E., ARMBRÜSTER, M., GIRGSDIES F., KOVNIR, K., RESSLER, T., GRIN, Y. & R. SCHLÖGL, *Palladium-gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene Part I: Preparation and structural investigation under reaction conditions*. J. Catal. **258** (2008) 210-218.
- [22] OSSWALD, J., KOVNIR, K., ARMBRÜSTER, M., GIEDIGKEIT, R., JENTOFT, R. E., WILD, U., GRIN, Y. & R. SCHLÖGL, *Palladium-gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene Part II: Surface characterization and catalytic performance*. J. Catal. **258** (2008) 219-227.
- [23] ARMBRÜSTER, M., WOWSNICK G., FRIEDRICH, M., HEGGEN, M. & R. C. CARDOSO-GIL, *Synthesis and Catalytic Properties of Nanoparticulate Intermetallic Ga-Pd Compounds*. J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 9112-9118.
- [24] TESCHNER, T., RÉVAY Z., BORSODI, J., HÄVECKER, M., KNOP-GERICKE, A., SCHLÖGL, R., MILROY, D., JACKSON, S. D., TORRES, D. & P. SAUTET, *Understanding Palladium Hydrogenation Catalysts: When the Nature of the Reactive Molecule Controls the Nature of the Catalyst Active Phase*. Angew. Chem. Int. Ed. **47** (2008) 9274-9278.
- [25] SCHUBERT, K., LUKAS, H. L., MEIBNER, H.-G. & S. BAHN, *Zum Aufbau der Systeme Kobalt-Gallium, Palladium-Gallium, Palladium-Zinn und verwandter Legierungen*. Z. Metallkde. **50** (1959) 534-540.
- [26] WANNEK, C. & B. HARBRECHT, *Phase equilibria in the palladium-rich part of the gallium-palladium system. The crystal structures of Ga₇Pd₃ and Ga_{1-x}Pd_{2+x}*. J. Alloy. Compd. **316** (2001) 99-106.
- [27] OKAMOTO, H., *Ga-Pd*. J. Phase Equilib. **29** (2008) 466-467.
- [28] RIEDEL, E. & C. JANIÁK, *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin / New York. 8. Auflage (2011) 869.
- [29] LEJAEGHERE, K., VAN SPEYBROECK, V., VAN OOST, G. & S. COTTENIER, *Error Estimates for Solid-State Density Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals*. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **39** (2014) 1-24.
- [30] GRIN, YU., PETERS, K. & H. G. VON SCHNERING, *Refinement of the crystal structure of palladium petagallide, PdGa₅*. Z. Krist. **212** (1997) 6.

- [31] KOVNIR, K., OSSWALD, J., ARMBRÜSTER M., TESCHNER, D., WEINBERG, G., WILD, U., KNOP-GERICKE, A., RESSLER, T., GRIN, Y. & R. SCHLÖGL, *Etching of the intermetallic compounds PdGa and Pd₃Ga₇: An effective way to increase catalytic activity?*. J. Catal. **264** (2009) 93-103.
- [32] KIESE, S., *Züchtung von Pd₃Ga₇-Einkristallen mit dem Czochralski-Verfahren*. Masterarbeit im Fach Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München (2010) 1-47.
- [33] WENCKA, M., SCHWERIN, J., KLANJŠEK, M., KRNEL, M., VRTNIK, S., KOŽELJ, P., JELEN, A., KAPUN, C., JAGLIČIČ, Z., SHARAFUTDINOV, I., CHORKENDORFF, I., GILLE, P. & J. DOLINŠEK, *Physical properties of the GaPd₂ intermetallic catalyst in bulk and nanoparticle morphology*. Intermetallics **67** (2015) 35-46.
- [34] ARMBRÜSTER, M., BORMANN, H., WEDEL, M., PROTS, Y., GIEDIGKEIT, R. & P. GILLE, *Refinement of the crystal structure of palladium gallium (1:1), PdGa*. Z. Kristallogr. NCS **225** (2010) 617-618.
- [35] GILLE, P., ZIEMER, T., SCHMIDT, M., KOVNIR, K., BURKHARDT, U. & M. ARMBRÜSTER, *Growth of large PdGa single crystals from the melt*. Intermetallics **18** (2010) 1663-1668.
- [36] KOVNIR, K., SCHMIDT, M., WAURISCH, C., ARMBRÜSTER, M., PROTS, Y. & Y. GRIN, *Refinement of the crystal structure of dipalladium gallium, Pd₂Ga*. Z. Kristallogr. NCS **223** (2008) 7-8.
- [37] GILLE, P., *Solidification, Basics of Thermodynamics and Phase Transitions in Complex Intermetallics*,. World Scientific, Singapore (2008) 73-97.
- [38] YOUNG, T., *An Essay on the Cohesion of Fluids*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. **95** (1805) 65-87.
- [39] KOSSEL, W., *Zur Theorie des Kristallwachstums*. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Klasse. (1927) 135-143.
- [40] STRANSKI, I. N., *Zur Theorie des Kristallwachstums*. Z. phys. Chem. **136** (1928) 259-278.
- [41] KLEBER, W., BAUTSCH, H.-J. & J. BOHM, *Einführung in die Kristallographie*. Verl. Technik Berlin 18. Auflage (1998) 207.
- [42] JACKSON, K. A., *Interface Structure*. In Doremus, R. H. ROBERTS, B. W. TURNBULL, D. (Eds.): *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley, New York (1958) 319-324.
- [43] KLEBER, W., BAUTSCH, H.-J. & J. BOHM, *Einführung in die Kristallographie*. Verl. Technik Berlin. 18. Auflage (1998) 191.
- [44] BURTON, W. K., CABRERA N. & F. C. FRANK, *The Growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces*. Philos. Trans. Royal. Soc **A 243** (1951) 299-358.
- [45] FRANK, F. C., *Influence of dislocations on crystal growth*. Disc. Faraday Soc. **5** (1949) 48-54.
- [46] GIBBS, J. W., *Collected Works*. New York: Longmans, Green and Co. **1** (1928) 320.
- [47] WULFF, G., *Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen*. Z. Krist. **34** (1901) 449-530.
- [48] HARTMAN, P. & W. G. PERDOK, *On the Relations Between Structure and Morphology of Crystals. II..* Acta Cryst. **8** (1955) 521-524.
- [49] ROSENBERGER, F. E., *Fundamentals of Crystal Growth I. Macroscopic Equilibrium and Transport*

- Concepts*. Springer Verlag, Berlin - Heidelberg (1979) 224.
- [50] BURTON, J. A., PRIM, R. C. & W. P. SLICHTLER, *The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part I. Theoretical*. J. Chem. Phys. **21** (1953) 1987-1991.
- [51] JACKSON, K. A., *Kinetic Processes. Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim (2004) 111 ff.
- [52] SCHEIL, E., *Bemerkungen zur Schichtkristallbildung*. Z. Metallkd. **34** (1942) 70-72.
- [53] TILLER, W. A., JACKSON, K. A., RUTTER, J. W. & B. CHALMERS., *The redistribution of solute atoms during the solidification of metals*. Acta Metall. **1** (1953) 428-437.
- [54] PUTNIS, A., *Introduction to mineral sciences*. Cambridge University Press. (1992) 275 ff.
- [55] CAHN, J. W., *On spinodal decomposition*. Acta Metall. **9** (1961) 795-801.
- [56] CAHN, J. W., *The later stages of spinodal decomposition and the beginnings of particle coarsening*. Acta Metall. **14** (1966) 795-801.
- [57] CAHN, J. W., *Spinodal Decomposition*. Trans. AIME **242** (1968) 166-180.
- [58] HILLIARD, J. E., *Spinodal Decomposition*. In *Phase transformations*. Am. Soc. Metals Cleveland (1970) 497-560.
- [59] CZOCHRALSKI, J., *Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle*. Z. Phys. Chem. **92** (1918) 219-221.
- [60] EVERS, J., KLÜFERS, P., STAUDIGL, R. & P. STALLHOFER., *Czochralskis schöpferischer Fehlgriß: ein Meilenstein auf dem Weg in die Gigabit-Ära*. Angew. Chem. **115** (2003) 5862-5877.
- [61] WILKE, K.-Th., *Kristallzüchtung*. J. BOHM. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 2. Auflage (1988) 680.
- [62] WILKE, K.-Th., *Kristallzüchtung*. J. BOHM. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 2. Auflage (1988) 688.
- [63] GILLE, P. & B. BAUER, *Single crystal growth of $Al_{13}Co_4$ and $Al_{13}Fe_4$ from Al-rich solutions by the Czochralski method*. Cryst. Res. Technol. **43** (2008) 1161-1167.
- [64] MEISTERERNST, G., *Experimente zur Wachstumskinetik dekadonaler Quasikristalle*. Dissertation am Department für Geo- und Umweltwissenschaften der LMU München (2006) 1-206.
- [65] SCHEEL, H J., *Accelerated crucible rotation: a novel stirring technique in high-temperature solution growth*. J. Cryst. Growth. **13/14** (1972) 560-565.
- [66] HANFSTAENGL, E. B., *Einschlussfreie Züchtung von Ga_7Pd_3 – Modifizierung des Czochralski-Verfahrens*. Masterarbeit am Department für Geo- und Umweltwissenschaften der LMU München (2013) 1-105.
- [67] SCHWERIN, J., MÜLLER, D., KIESE, S. & P. GILLE, *Single crystal growth in the Ga-Pd system*. J. Cryst. Growth. **43** (2014) 613-616.

- [68] HURLE, D. T. J., *The dynamics and control of Czochralski growth*. Advanced Crystal Growth. Lecture ISSCG6 (1986) 97-107.
- [69] KARMAN, TH., *Hauptaufsätze über laminare und turbulente Reibung*. Z. Angew. Math. Mech. **1** (1921) 233-252.
- [70] COCHRAN, W. G., *The flow due to a rotating disc*. Z. Proc. Camb. Phil. Soc. **30** (1934) 365-375.
- [71] WILKE, K.-Th., *Kristallzüchtung*. J. BOHM. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 2. Auflage (1988) 242.
- [72] ESCHENBACHER, P., *Modellexperimente zum Czochralski-Verfahren mit extremer Kristallrotation*. Bachelorarbeit am Department für Geo- und Umweltwissenschaften der LMU München (2014) 1-46.
- [73] WILKE, K.-Th., *Kristallzüchtung*. J. BOHM. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 2. Auflage (1988) 267.
- [74] RIETVELD, H. M., *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*. J. Appl. Cryst. **2** (1969) 65-71.
- [75] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J., *An Introduction to the Program Fullprof 2000*. Version July 2001, Fullprof Manual.
- [76] YOUNG, R. A., MACKIE, P. E. & R. B. VON DREELE, *Application of the Pattern-Fitting Structure-Refinement Method to X-ray Powder Diffractometer Patterns*. J. Appl. Cryst. **10** (1977) 262-269.
- [77] TOBY, B. H., *R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?* Powder Diffr. **21** (2006) 67-70.
- [78] HILLERINGMANN, U., *Silizium-Halbleiter-Technologie. Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*. Springer Vieweg, Springer Fachmedien Wiesbaden 6. Auflage (2014) 31.
- [79] LANG, A. R., *The projection topograph: a new method in X-ray diffraction microradiography*. Acta Cryst. **12** (1959) 249-250.
- [80] CARROCCI, J., *Untersuchung der strukturellen Perfektion von InPd- und GaPd₂- Einkristallen mittels Röntgentopographie*. Bachelorarbeit am Department für Geo- und Umweltwissenschaften der LMU München (2014) 1-44.
- [81] KLAPPER, H., *X-ray topography of organic crystals*. J. Crystal Growth. **13** (1991) 109-162.
- [82] SCHWERIN, J., *Züchtung und Charakterisierung von Einkristallen der Phasen Pd₂Ga und PdGa:Pt*. Masterarbeit am Department für Geo- und Umweltwissenschaften der LMU München (2012) 1-78.
- [83] MÜLLER, D., SCHWERIN, J., GILLE, P. & K. T. FEHR, *High-Resolution EPMA X-ray Images of Mother Liquid Inclusions in a Pd₂Ga Single Crystal*. Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **55** (2014) 012013.
- [84] MEISENKOTHEN, F., WHEELER, R., UCHIC, M. D., KERNS, R. D. & F. J. SCHELTENS, *A problem for x-ray microanalysis in materials science*. Microsc. Microanal. **15** (2009) 83-92.
- [85] RIEDEL, E. & C. JANIAK, *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin / New York 8. Auflage (2011) 559.

- [86] HUANG, X.-R., *LauePt, Laue small molecule crystal structure pattern simulation software for Windows / white beam X-ray diffraction patterning*. Version **2.1** (1998-2003).
- [87] LEBAIL, A., DUROY, H., & J. L. FOURQUET, *Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction*. Mater. Res. Bull. **23** (1988) 447-452.
- [88] ANRES, P., GAUNE-ESCARD, M., & J. P. BROS, *Thermodynamics of the (Pt + Ga) system*. J. Alloy. Compd. **234** (1996) 264-274.
- [89] GRIN, N. Y., *The intergrowth concept as a useful tool to interpret and understand complicated intermetallic structures*. E. Parthé (eds.), Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry, Kluwer Academic Publishers (1992) 77-95.
- [90] STYRSA, V. J., *Lamellare Entmischung und Vergrößerung in eisenfreien Klinopyroxenen*. Dissertation an der TU Darmstadt (2000) 1-149.
- [91] WAGNER, R. & R. KAMPMANN, *Homogeneous Second Phase Precipitation*. In: Phase Transformations in Materials. WILEY - VCH Verlag GmbH, Weinheim. (2001) 309-407.
- [92] KUBO, H. & C. M. WAYMANN, *Spinodal Decomposition of Beta Brass*. Metall. Trans. A. **10A** (1978) 633-643.
- [93] HIRSCH, P. B., HOWIE, A., NICHOLSON, R. B., PASHLEY, D. W. & M. J. WHELAN., *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Butterworth & Co, London (1965).

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1: Verteilung der Pd-Atome auf einer Al_2O_3 -Keramik.....	6
Abb. 2: Anordnung der Pd-Atome in einer Legierung aus Pd-Ag.....	6
Abb. 3: Zweifach- σ -Bindungen von Acetylen- und Ethylenmolekülen	7
Abb. 4: π -Bindungen von Acetylen an einzelne Pd-Atome.....	7
Abb. 5: Verschieden präparierte Ga-Pd-Verbindungen	9
Abb. 6: Ga-Pd-Phasendiagramm nach [27].....	10
Abb. 7: Koordinationssphäre von Palladium.....	11
Abb. 8: Koordinationssphäre von Ga_3Pd	11
Abb. 9: Elementarzelle von Ga_7Pd_3 mit 40 Atomen. Weiß = Pd, blau= Ga.....	12
Abb. 10: Koordinationssphäre von Ga_7Pd_3	12
Abb. 11: Elementarzelle von GaPd.....	13
Abb. 12: Ga-Pd-Koordinationssphäre.....	13
Abb. 14: Koordinationssphären von Pd1 und Pd2	14
Abb. 13: Elementarzelle von GaPd_2	14
Abb. 15: Änderung der freien Enthalpie G bei abnehmender Temperatur	16
Abb. 16: Homogene Keimbildung: Änderung der freien Enthalpie ΔG	17
Abb. 17: Heterogene Keimbildung.....	19
Abb. 18: Wachstumsoberfläche eines kubischen Modell-Kristalls.....	21
Abb. 19: Schematische Darstellung der relativen freien Energie $\Delta F / NkT$	23
Abb. 20: Konzentrationsprofil (D) einer Schmelze an der Wachstumsfront.....	27
Abb. 21: Oben: Anreicherung einer Komponente vor der Phasengrenze.....	32
Abb. 22: Schema der zeitlichen Entwicklung einer Phasengrenze.....	33
Abb. 23: Schematisch vereinfachte Darstellung der Phasentrennung.....	35
Abb. 24: Schematische Darstellung der verschiedenen Stadien der spinodalen Entmischung.....	36
Abb. 25: Oben: $G(x)$ - Verlauf einer homogenen Mischphase im System A-B.....	37
Abb. 26: TTT-Diagramm mit unterschiedlichen Abkühlraten (A,B,C,D) gegen die Zeit.....	38
Abb. 27: Vereinfachte Darstellung der Czochralski-Methode.....	40
Abb. 28: Verschiedene Positionen der Phasengrenze.....	42
Abb. 29: Auftretende Wärmeflüsse während eines Züchtungsexperimentes.....	44
Abb. 30: Aufschmelzen einer Ausgangssynthese für die Züchtungsexperimente.....	46
Abb. 31: Aufbauprinzip eines AlSint-Keimhalters (aus [63]).....	47
Abb. 32: Skizze einer Korundspitze mit vergrößertem Schmelztropfen.....	47
Abb. 33: Züchtungsapparatur QJII.....	48
Abb. 34: Züchtungsapparatur EKI.....	48
Abb. 35: Allgemeine Skizze des Aufbaus der Züchtungsapparaturen (nach: [64]).....	49
Abb. 36: Ausschnitt aus dem Ga-Pd-Phasendiagramm [27].....	52
Abb. 37: Kristallisationspfad in einem Einschluss in einer Ga_7Pd_3 -Matrix.....	53
Abb. 38: Erster Ga_7Pd_3 -Kristall von Kiese [32].....	53
Abb. 39: Axialer, polierter Schnitt von QX533 mit zahlreichen Einschlüssen und Rissen.....	54
Abb. 40: Zweiter Ga_7Pd_3 -Kristall von Kiese [32].....	55
Abb. 41: Unterseite von QX535 mit ausgeprägten Facetten.....	55
Abb. 42: Rissbildung im Kristall nach drei Tagen Aufbewahrung im Exsikkator.....	55
Abb. 43: Vergrößerung eines Risses an der Kristall-Unterseite.....	55
Abb. 44: Kiese dritter Ga_7Pd_3 -Kristall.....	56
Abb. 45: (100)-Scheibe aus QX538 senkrecht zur Wachstumsrichtung.....	56
Abb. 46: Strömungsprofil einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit.....	58
Abb. 47: Schematischer Aufbau der Rotations-Modellexperimente.....	59
Abb. 48: Ga_7Pd_3 -Kristall gezüchtet von Hanfstaengl [66].....	60
Abb. 49: Axialer, polierter Schnitt von QX573.....	60
Abb. 50: Auflösungsstrukturen auf Kristalloberflächen.....	62
Abb. 51: Skizze der einzelnen Messvorgänge einer Präzisionsdichtemessung.....	67
Abb. 52: Skizze der Lang-Methode aus [81].....	69
Abb. 53: (001)-Facette von QX552.....	71
Abb. 54: (010)-Facette von QX552.....	71
Abb. 55: QX552 mit markierten Probenbereichen für die Analysen.....	71
Abb. 56: Axiales Linienprofil durch Scheibe II.....	72

Abb. 57: BSE-Bild Probe V.....	73
Abb. 58: BSE-Bild Scheibe IV.....	73
Abb. 59: Vergrößerter Einschluss auf Probe V.....	73
Abb. 60: Vergrößerter Einschluss auf Probe IV.....	73
Abb. 61: Detailausschnitt des Kerns eines Einschlusses.....	73
Abb. 62: Ausschnitt aus dem Ga-Pd-Phasendiagramm.....	74
Abb. 63: Teilschritte der Kristallisation der Einschlüsse (1-4)	74
Abb. 64: Vereinfachte Darstellung der Anlagerung galliumreicher Nährphase.	75
Abb. 65: XRD-Diagramm mit Y-Versatz dreier Pulverdiffraktogramme.	76
Abb. 66: Rietveld-Verfeinerung des getemperten GaPd ₂ -Pulvers.....	77
Abb. 67: Kristall QX558 mit Restschmelze direkt nach dem Züchtungsexperiment.....	80
Abb. 68: Übersicht der Probenpositionen im Kristall.....	80
Abb. 69: Linienprofil über den gesamten Durchmesser der Probe 5 von QX558.....	80
Abb. 70: Später gewachsener Bereich der Probe QX558_1b (100)	82
Abb. 71: Vergrößerung eines Bereichs mit deutlich ausgebildeten Ga ₃ Pd ₅ -Lamellen....	82
Abb. 72: Links: Übersicht über den heterogenen Bereich der (010)-Probe mit Lamellen.....	82
Abb. 73: Ergebnis einer hochaufgelösten Linienmessung.....	82
Abb. 74: Simulierte (oben) und gemessene (unten) Laue-Diffraktogramme der Phase GaPd ₂	84
Abb. 75: Simulierte (oben) und gemessene (unten) Laue-Diffraktogramme der Phase Ga ₃ Pd ₅	85
Abb. 76: Diffraktogramm nach der Rietveld-Verfeinerung des getemperten Ga ₃ Pd ₅ -Pulvers....	86
Abb. 77: DTA-Aufheiz- (blau / unten) und Abkühlkurve (schwarz / oben) von einer Ga ₃ Pd ₅ -Probe.	87
Abb. 78 Links: Position der Lamellen in einem in [001]-Richtung gezüchteten GaPd ₂ -Kristall....	88
Abb. 79: QX571 und Position der Proben im Kristall.....	88
Abb. 80: (001)-Facette am unteren Ende des Kristalls.....	89
Abb. 81: BSE-Bild der Probe 12.....	90
Abb. 82: Hochaufgelöstes Messprofil senkrecht zu einer weißen Lamelle der Probe 12.....	90
Abb. 83: Platzierung der Proben (2, 3, 4) in einer Keramikassette.....	91
Abb. 84: Übersichtsdarstellung der BSE-Bilder aller Temperproben.....	93
Abb. 85: BSE-Bild der Probe 2.	94
Abb. 86: Ergebnis des Messprofils aus Abb. 85.....	94
Abb. 87: Vormalis polierte (010)-Fläche der Probe 7 nach dem Temperexperiment 2 bei 765° C.....	95
Abb. 88: Unpolierte Probenoberfläche der Probe 7 nach dem Temperexperiment 2 bei 765° C.....	95
Abb. 89: Unpolierte Probenoberflächen der Proben 8 und 9.....	95
Abb. 90: Lichtoptisches Bild der Vorder- (links) und Rückseite (rechts) von Probe 4....	96
Abb. 91: (A) Diffraktogramm nach dem Tempersschritt 1D.....	99
Abb. 92: Diffraktogramme der Tempersschritte 4A und 4G..	101
Abb. 93: Vergleich der Diffraktogramme der Proben 1A, 2A, 3C und 4A.	102
Abb. 94: Vergleich der Probe 4A mit den Diffraktogrammen von GaPd ₂ und Ga ₃ Pd ₅	102
Abb. 95: Rietveld-Diffraktogramme der Proben 2A, 3C und 4A.....	103
Abb. 96: Vergleich der Diffraktogramme der Proben M1-M3.....	106
Abb. 97: Diffraktogramm von M2 im Vergleich mit GaPd ₂ und Ga ₃ Pd ₅	106
Abb. 98: Diffraktogramm von M3 im Vergleich mit GaPd ₂ und Ga ₃ Pd ₅	107
Abb. 99: Rietveld-Verfeinerung der Probe M5.....	108
Abb. 100: LeBail-Fit der Probe M5.....	109
Abb. 101: Probenposition im Kristall aus [80].....	110
Abb. 102: Röntgentopogramm der ersten Messung aus [80].....	111
Abb. 103: Vergrößerung eines Teilbereichs aus Abb. 102.....	111
Abb. 104: Röntgentopogramm: Für den 210-Reflex wurde die Probe um 55,8° gedreht.....	112
Abb. 105: Topogramm des Übergangs Keim-Kristall für den 210-Reflex.	112
Abb. 106: Vergleich der Position der Lamellen in einem [010]-Kristall und in einem [100]-Kristall.....	113
Abb. 107: QX587 mit gekennzeichneten Positionen der Proben....	113
Abb. 108: Stereographische Projektion der indizierten Facetten von QX587.....	114
Abb. 109: Zwei indizierte Facetten auf QX587.....	114
Abb. 110: (010)-Facette am Ende des Kristalls.....	114
Abb. 111: Probe b. II unter dem Stereomikroskop.	115
Abb. 112: Übersicht über die vier verschiedenen Bereiche in der (001)-Probe.	116
Abb. 113: BSE-Bilder der Probe b. II..	116
Abb. 114: Übersichtsbild der Probe b. I.....	117
Abb. 115: Probe b. I.....	117

Abb. 116: Probe b. I. Phasengrenze von GaPd_2 zu Ga_3Pd_5	117
Abb. 117: Probe b. I.: Linienprofil durch zwei größere Lamellen.....	119
Abb. 118: Ergebnis des diagonalen Messprofils durch die zwei Lamellen.....	119
Abb. 119: Links: Elektronenbeugungsbild von GaPd_2 in $[010]$	120
Abb. 120: Links: Übersicht der Probe mit einem alternierenden Wechsel zwischen GaPd_2 und Ga_3Pd_5	120
Abb. 121: Links: Hochaufgelöste Aufnahme der Übergangszone GaPd_2	121
Abb. 122: Links: Überstruktur von GaPd_2 betrachtet aus $[010]$ -Richtung.....	121
Abb. 123: $\text{GaPd}:\text{Pt}$ – Kristall mit gekennzeichneten Probenpositionen.....	122
Abb. 124: Radiales Messprofil über die Probe 2.....	123
Abb. 125: Ausschnitt des theoretischen Phasendiagramms von GaPd - GaPt	124

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1: Ausgangszusammensetzung der einzelnen Synthesen.....	44
Tab. 2: Teilschritte des Ätzverfahrens von Palladium.	45
Tab. 3: Verwendete Materialien für die Ausgangssynthesen der Kristalle.....	45
Tab. 4: Zusammenfassung der Züchtungsparameter der Ga ₇ Pd ₃ -Kristalle von KIESE [32], [66].	53
Tab. 5: Zusammenfassung der Züchtungsparameter von QX573 [66].	60
Tab. 6: Ausdünnungsfaktor der Ekman-Schicht δ	61
Tab. 7: Zusammenfassung der Messparameter von GaPd ₂	63
Tab. 8: Zusammenfassung der Messparameter für die Pulvermessungen... ..	66
Tab. 9: Parameter für röntgentopographische Aufnahmen von CARROCCI [80].	69
Tab. 10: Verfeinerte Gitter-und Qualitätsparameter der Probe QX552_temp.800_Pulver.....	78
Tab. 11: Berechnung der Röntgengichte Dx für GaPd ₂ , GaPd und Ga ₃ Pd ₅	79
Tab. 12: Übersicht über die Gitterparameter der Phasen GaPd ₂ und Ga ₃ Pd ₅	83
Tab. 13: Verfeinerte Gitter- und Qualitätsparameter der Probe QX558Ga ₃ Pd ₅ _temp.800	86
Tab. 14: Reihenfolge der Temperexperimente („T-Exp.1“, „T-Exp.2“, „T-Exp.3“).....	92
Tab. 15: Versuchsparameter für Versuch 1-Temperreihe 1.....	98
Tab. 16: Versuchsparameter für Versuch 4-Temperreihe 1.....	100
Tab. 17: Versuchsparameter für die Versuche 1-5 der Temperreihe 2.....	101
Tab. 18: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Probe 2A.	104
Tab. 19: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Probe 3C.	104
Tab. 20: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Probe 4A.	104
Tab. 21: Versuchsparameter für die Versuche 1-3 der Temperreihe 3.....	105
Tab. 22: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der Probe M5.....	108
Tab. 23: Ergebnis des LeBail-Fits der Probe M5.	109
Tab. 24: Belichtungszeiten und spezifische Netzebenenabstände.....	110
Tab. 25: Berechnung der Röntgengichte von GaPt.	124

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei nachstehenden Personen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt und motiviert haben:

Mein Dank gilt vor allem Herrn Professor Dr. Peter Gille, meinem Doktorvater, der es mir ermöglichte, meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Seine Begeisterung und Hingabe für die Kristallzüchtung, sowie die hervorragende Betreuung und Unterstützung waren eine große Motivation während des gesamten Promotionszeitraumes. Ich danke ihm auch herzlich für die Möglichkeit, dass ich an vielen Konferenzen teilnehmen konnte, um so unsere Forschungsergebnisse präsentieren zu können.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Ulf Gattermann für die vielen Diskussionen, hilfreiche Kritik, die Hilfe bei Methodenfragen und beim Umgang mit dem Programm *Fullprof*.

Meiner Arbeitsgruppe danke ich für das sehr angenehme Arbeitsklima.

Frau Renate Enders und Frau Stefanie Hoser danke ich herzlich für die hervorragende Probenpräparation und die Geduld die sie dabei aufbringen mussten.

Für das sehr zeitaufwändige Korrekturlesen möchte ich mich bei Frau Melanie John und Herrn Dirk Müller bedanken. Letzterem danke ich vor allem auch für die Hilfe bei Messungen an der Elektronenstrahlmikrosonde, die grenzenlose Unterstützung während der gesamten Arbeit und sein Verständnis. Danke, dass du immer für mich da bist.

Herrn Dr. Ulrich Burkhardt und Herrn Dr. Paul Simon vom MPI CPfS in Dresden danke ich für die Messungen am TEM und die gute Zusammenarbeit.

Für die Hilfe und Unterstützung bei technischen Schwierigkeiten mit den Messgeräten und den Züchtungsapparaturen danke ich den Mitarbeitern der elektronischen und mechanischen Werkstatt, besonders Herrn Max Häberle, Herrn Detlef Körner und Herrn Günther Hesberg.

Abschließend möchte ich meinen Eltern, Frau Anne-Ulrike Gutsch-Huhnd und Herrn André Huhnd und insbesondere meinen Großeltern, Frau Jutta und Herrn Dr. Gerhard Gutsch danken, die immer für mich da sind und mich stark gemacht haben meinen Weg zu gehen.

LISTE DER PUBLIKATIONEN

WENCKA, M., SCHWERIN, J., KLANJŠEK, M., KRNEL, M., VRTNIK, S., KOŽELJ, P., JELEN, A., KAPUN, C., JAGLIČIČ, Z., SHARAFUTDINOV, I., CHORKENDORFF, I., GILLE, P. & J. DOLINŠEK (2015), Physical properties of the GaPd₂ intermetallic catalyst in bulk and nanoparticle morphology. *Intermetallics*. 67, 35.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2015.07.010>

SCHWERIN, J., MÜLLER, D., KIESE, S. & P. GILLE (2014): Single crystal growth in the Ga-Pd system, *Journal of Crystal Growth*, 401, 613.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.060>

MÜLLER, D., SCHWERIN, J., GILLE, P. & K.T. FEHR (2014): High-Resolution EPMA X-ray Images of Mother Liquid Inclusions in a Pd₂Ga Single Crystal, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 55, 012013.

<http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/55/1/012013>

EIGENSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Judith Schwerin